

17.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

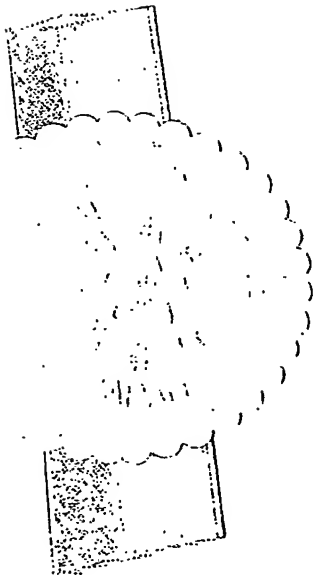
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 2 9 1 0 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 2 9 1 0 9]

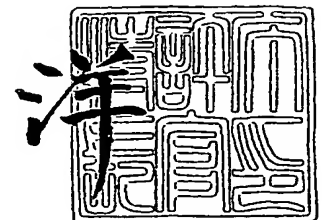
出 願 人 株式会社日本触媒
Applicant(s):



2 0 0 4 年 1 1 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 4 2 4 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 K0009458
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 8/00
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
 【氏名】 鳥井 一司
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
 【氏名】 岩村 卓
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
 【氏名】 町田 さやか
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
 【氏名】 光上 義朗
【特許出願人】
 【識別番号】 000004628
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒
 【代表者】 柳田 浩
【代理人】
 【識別番号】 100086586
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 安富 康男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100112025
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 玉井 敬憲
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117802
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 工藤 愛子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033891
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0308484

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

アクリル酸およびその塩を含む単量体を重合して得られる架橋構造を有する吸水性樹脂が表面架橋された吸水性樹脂粒子を主成分とする吸水剤であって、

該吸水剤が、下記 (a) ~ (e) の要件を満たす吸水剤。

(a) 850 μm 未満で150 μm 以上の粒子が全体の90重量%以上

(b) 粒子径の対数標準偏差 ($\sigma\zeta$) が0.25~0.45

(c) 0.9重量%食塩水の加圧下吸収倍率 (AAPs) が20 g/g以上

(d) 0.9重量%食塩水の吸収倍率 (CRCS) が29 g/g以上、39 g/g未満

の範囲

(e) 以下の式1で表される化学架橋指数が160以上

化学架橋指数 = (CRCS) / (CRCDw) \times 1000 (式1)

CRCS (g/g) : 0.9重量%食塩水の吸収倍率

CRCDw (g/g) : 純水の吸収倍率

【請求項 2】

前記化学架橋指数が17.0以上である請求項1に記載の吸水剤。

【請求項 3】

アクリル酸およびその塩を含む単量体を重合して得られる架橋構造を有する吸水性樹脂が表面架橋された吸水性樹脂粒子を主成分とする吸水剤であって、

該吸水剤が、下記 (a) ~ (c) および (f)、(g) の要件を満たす吸水剤。

(a) 850 μm 未満で150 μm 以上の粒子が全体の90重量%以上

(b) 粒子径の対数標準偏差 ($\sigma\zeta$) が0.25~0.45

(c) 0.9重量%食塩水の加圧下吸収倍率 (AAPs) が20 g/g以上

(f) 0.9重量%食塩水の吸収倍率 (CRCS) が15 g/g以上、29 g/g未満

(g) 以下の式2で表される加圧下化学架橋指数が100以上

加圧下化学架橋指数 = (CRCS) + (AAPdw) (式2)

CRCS (g/g) : 0.9重量%食塩水の吸収倍率

AAPdw (g/g) : 純水の加圧下吸収倍率

【請求項 4】

前記加圧下化学架橋指数が115以上である請求項3に記載の吸水剤。

【請求項 5】

前記吸水剤がリン原子を含む請求項1~4のいずれか一つに記載の吸水剤。

【請求項 6】

前記吸水剤の食塩水流れ誘導性 (SFC) が30 ($10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$) 以上である請求項1~5のいずれか一つに記載の吸水剤。

【請求項 7】

前記吸水剤の食塩水流れ誘導性 (SFC) が100 ($10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$) 以上である請求項1~6のいずれか一つに記載の吸水剤。

【請求項 8】

前記吸水剤が液透過性向上剤 (F) を含む請求項1~7のいずれか一つに記載の吸水剤。

【請求項 9】

前記通液性向上剤が多価金属化合物である請求項8に記載の吸水剤。

【請求項 10】

アクリル酸および/またはその塩を主成分とする単量体 (A) に対して、0.005~5モル%の内部架橋剤 (B) および0.001~1モル%の水溶性連鎖移動剤 (C) の存在下に重合させて得られた吸水性樹脂 (D) の表面をさらに架橋させて得られる吸水性樹脂粒子 (E) を主成分とする吸水剤の製法であって、

該吸水剤が、下記 (a) および (b) の要件を満たす吸水剤の製法。

(a) 850 μm 未満で150 μm 以上の粒子が全体の90重量%以上

(b) 粒子径の対数標準偏差 ($\sigma\zeta$) が0.25~0.45

【請求項 11】

前記吸水性樹脂粒子 (E) の 0.9 重量%食塩水の吸収倍率 (CRCs) が 39 g/g 未満である請求項 10 に記載の吸水剤の製法。

【請求項 12】

前記吸水性樹脂粒子 (E) と液透過性向上剤 (F) を混合する請求項 10 または 11 に記載の吸水剤の製法。

【請求項 13】

前記吸水性樹脂 (D) と前記吸水性樹脂粒子 (E) の 0.9 重量%食塩水の吸収倍率 (CRCs) の差が 3 g/g 以上である請求項 10～12 のいずれか一つに記載の吸水剤の製法。

【請求項 14】

前記水溶性連鎖移動剤 (C) がリン化合物である請求項 10～13 のいずれか一つに記載の吸水剤の製法。

【書類名】明細書

【発明の名称】吸水剤およびその製法

【技術分野】

【0001】

本発明は吸水剤およびその製法に関するものである。さらに詳しくは、紙おむつや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料に好適に用いることのできる吸水剤およびその製法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

現在、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料には、その構成材として、体液を吸収させることを目的とした吸水性樹脂およびパルプ等の親水性繊維が幅広く使用されている。

上記の吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉-アクリル酸グラフト重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体ケン化物、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、及びカチオン性モノマーの架橋重合体等が主原料として用いられている。

これらの一般的な吸水性樹脂は、高い吸収倍率を有する場合、膨潤ゲルの耐尿性、耐久性、経時安定性が悪く、時間が経つと膨潤ゲルがべとついたり、液状化するといった問題を抱えていた。これらの問題を解決するため、膨潤ゲルの耐久性、経時安定性を改良する手法として、例えば、下記特許文献1～5などが知られている。

(特許文献1)

水溶性エチレン性不飽和単量体を架橋剤および水溶性連鎖移動剤の存在下に逆相懸濁重合させる製法(特開平2-255804号)。

(特許文献2)

アクリル酸およびそのアルカリ金属塩を主成分とする水溶性モノマーを重合させて高吸水性ポリマーを製造するに際して、重合時に次亜リン酸化合物を共存させる製法(特開平2-300210号)。

(特許文献3)

水溶性エチレン性不飽和単量体を架橋剤および水溶性連鎖移動剤の存在下に水溶液重合させる製法(特開平3-179008号)。

(特許文献4)

酸基又はその塩を有する水溶性ラジカル重合性単量体を水存在下、架橋剤を用い、ラジカル重合性二重結合を有するチオール化合物を重合成分として用いて重合する吸水剤の製法(特開平9-77832号)。

(特許文献5)

アクリル酸および/またはそのアルカリ金属塩を主成分とする親水性不飽和単量体を、内部架橋剤、および亜リン酸および/またはその塩の存在下で水溶液重合させた吸水性樹脂を表面処理する製法(特開平9-124710号)。

上記特許文献1～5に記載された方法では、重合時に連鎖移動剤を使用することで、ゲルの内部構造を変化させ、膨潤ゲルの耐久性、ゲルの経時安定性、耐尿性などを向上させている。ただし、これらの技術は高い吸収倍率を有するゲルが持つ、耐久性・耐尿性の弱さや経時安定性の悪さを改良することを課題としており、これらの技術で得られる吸水性樹脂(または吸水剤)は十分なゲルの特性を有しているものではなかった。そのため、これらの吸水性樹脂が紙おむつなどの吸水体などに使用された場合、性能面で改善の余地があった。

【特許文献1】特開平2-255804号

【特許文献2】特開平2-300210号

【特許文献3】特開平3-179008号

【特許文献4】特開平9-77832号

【特許文献5】特開平9-124710号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

従って本発明の目的は、上述した問題点を解決し、優れたゲル特性（すなわち特定の粒度分布、特定の吸収倍率（C R C s）、特定の加圧下吸収倍率（A A P s）、特定の化学架橋指数または加圧下化学架橋指数）を有し、紙おむつ等の衛生材料の吸水体に使用された場合、優れた性能を示す吸水剤およびその製法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の粒度分布、特定の C R C s、特定の A A P s、そして特定の化学架橋指数（または加圧下化学架橋指数）を有することで、従来になかった優れたゲル特性を有し、紙おむつ等の衛生材料の吸水体に使用された場合、優れた性能を示す吸水剤を見出した。

また、本発明者らは、上記目的を解決すべく鋭意検討した結果、特定量の内部架橋剤および特定量の水溶性連鎖移動剤存在下に重合して得られた吸水性樹脂を、特定の粒度分布とし、特定の吸収倍率まで表面処理を行うことで、従来になかった優れたゲル特性を有し、紙おむつ等の衛生材料の吸水体に使用された場合、優れた性能を示す吸水剤が得られることを見出した。

また、同時に本発明の優れたゲル特性を有する吸水剤は通液性向上剤を含むことで、従来になかった優れた通液・拡散性を有することも見出した。

すなわち、本発明の吸水剤は、アクリル酸およびその塩を含む単量体を重合して得られる架橋構造を有する吸水性樹脂が表面架橋された吸水性樹脂粒子を主成分とする吸水剤であって、

該吸水剤が、下記（a）～（e）の要件を満たす吸水剤である。

（a）850 μ m未満で150 μ m以上の粒子が全体の90重量%以上

（b）粒子径の対数標準偏差（ σ ）が0.25～0.45

（c）0.9重量%食塩水の加圧下吸収倍率（A A P s）が20 g/g以上

（d）0.9重量%食塩水の吸収倍率（C R C s）が29 g/g以上、39 g/g未満の範囲

（e）以下の式1で表される化学架橋指数が160以上

化学架橋指数 = (C R C s) / (C R C d w) × 1000 (式1)

C R C s (g/g) : 0.9重量%食塩水の吸収倍率

C R C d w (g/g) : 純水の吸収倍率

また、本発明の吸水剤は、アクリル酸およびその塩を含む単量体を重合して得られる架橋構造を有する吸水性樹脂が表面架橋された吸水性樹脂粒子を主成分とする吸水剤であって、

該吸水剤が、下記（a）～（c）および（f）、（g）の要件を満たす吸水剤である。

（a）850 μ m未満で150 μ m以上の粒子が全体の90重量%以上

（b）粒子径の対数標準偏差（ σ ）が0.25～0.45

（c）0.9重量%食塩水の加圧下吸収倍率（A A P s）が20 g/g以上

（f）0.9重量%食塩水の吸収倍率（C R C s）が15 g/g以上、29 g/g未満

（g）以下の式2で表される加圧下化学架橋指数が100以上

加圧下化学架橋指数 = (C R C s) + (A A P d w) (式2)

C R C s (g/g) : 0.9重量%食塩水の吸収倍率

A A P d w (g/g) : 純水の加圧下吸収倍率

上記構成によれば、吸水剤は優れたゲル特性を示し、紙おむつや生理用ナプキンなどの吸水体として使用された場合、従来になかった優れた性能を示す。

また、本発明の吸水剤の製法は、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体（A）に対して、0.005～5モル%の内部架橋剤（B）および0.001～1モル%の水溶性連鎖移動剤（C）の存在下に重合させて得られた吸水性樹脂（D）の表面をさ

らに架橋させて得られる吸水性樹脂粒子 (E) を主成分とする吸水剤の製法であって、該吸水剤が、下記 (a) および (b) の要件を満たす吸水剤の製法である。

(a) $850\mu\text{m}$ 未満で $150\mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の90重量%以上

(b) 粒子径の対数標準偏差 (σ) が0.25~0.45

上記方法によれば、優れたゲル特性を示し、紙おむつや生理用ナプキンなどの吸水体として使用された場合、従来になかった優れた性能を示す吸水剤を製造することができる。

【発明の効果】

【0005】

本発明によると、吸水剤において、特定の粒度分布、特定のCRCs、特定のAAPs、そして特定の化学架橋指数（または加圧下化学架橋指数）を有することで優れたゲル特性を有し、紙おむつ等の衛生材料の吸水体に使用された場合、優れた性能を示す吸水剤を提供することができる。

また、本発明によると、特定量の内部架橋剤および特定量の水溶性連鎖移動剤存在下に重合して得られた吸水性樹脂を、特定の粒度分布とし、特定の吸収倍率まで表面処理を行うことで、従来にない優れたゲル特性を有し、紙おむつ等の衛生材料の吸水体に使用された場合、優れた性能を示す吸水剤の製法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

まず、本発明で使用する略語について定義する。

CRCs (Centrifuge Retention Capacity saline/CRCs) は0.9重量%食塩水の吸収倍率のことを示す。

CRCdw (Centrifuge Retention Capacity deionized water/CRCdw) は純水の吸収倍率のことを示す。

AAPs (Absorbency Against Pressure saline/AAPs) は0.9重量%食塩水の加圧下吸収倍率のことを示す。

AAPdw (Absorbency Against Pressure deionized water/AAPdw) は純水の加圧下吸収倍率のことを示す。

SFC (Saline Flow Conductivity/SFC) は0.69重量%食塩水流れ誘導性のことを示す。

CSF (Capillary Suction Force/CSF) は毛管吸収倍率のことを示す。

D50は重量平均粒子径のことを示す。

σ は粒度分布の対数標準偏差のことを示す。

これらの測定方法については、後段の実施例にて詳述する。

食塩水は塩化ナトリウム水溶液を示す。

本発明では重量と質量は同様の意味として使用し、文中での使用は重量に統一する。

以下、本発明について詳しく説明する。なお、本発明の吸水剤とは吸水性樹脂粒子または吸水性樹脂粒子を主成分とする組成物であり、好ましくは吸水性樹脂粒子を90~100重量%含み、さらに好ましくは95~100重量%含む粒子状の組成物で、紙おむつ、生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料に好適に用いられる。

本発明にかかる吸水剤は、ある特定のゲル特性を有する吸水性樹脂粒子である。本発明にかかる吸水剤は、必要に応じて、該吸水性樹脂粒子が通液性向上剤を含むものである。

本発明にかかる吸水剤の製法は、ある特定の吸水性樹脂を合成し、この吸水性樹脂を特定の粒度分布とし、さらに特定の表面処理剤で表面処理する製法である。また、本発明にかかる吸水剤は、必要に応じて、通液性向上剤を添加する製法である。

(1) 吸水性樹脂粒子の製法

(1-1) 単量体 (A)

本発明で用いる単量体 (A) は、アクリル酸および/またはその塩を主成分として含有してなっている。上記単量体 (A) 中におけるアクリル酸および/またはその塩の含有率は、吸水剤の吸収特性およびゲル特性をさらに向上させるために、70~100モル%で

あるのが好ましく、80～100モル%であるのがより好ましく、90～100モル%であるのが最も好ましい。

上記アクリル酸塩としては、アクリル酸のナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びアミン塩等を例示することができる。好ましくは、ナトリウム塩が用いられる。上記単量体(A)は、その構成単位としてアクリル酸0～50モル%およびアクリル酸塩100～50モル%(但し、両者の合計量は100モル%以下とする)の範囲にあるものが好ましく、アクリル酸10～40モル%およびアクリル酸塩90～60モル%(但し、両者の合計量は100モル%以下とする)の範囲にあるものがより好ましい。なお、この酸と塩とのモル比を中和率と呼ぶ。例えばアクリル酸30モル%とアクリル酸塩70モル%からなる単量体の中和率は70%である。上記塩を形成させるためのカルボキシル基の中和は重合前に単量体の状態で行っても良いし、あるいは重合途中や重合後に重合体の状態で行っても良いし、それらを併用してもよいが、好ましくは中和は重合前に単量体の状態で行われる。

本発明で用いる吸水性樹脂を得るための単量体(A)は、必要に応じて上記アクリル酸(塩)以外の単量体を含用してもよい。アクリル酸(塩)以外の単量体としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸等のアニオン性不飽和単量体及びその塩;アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン、N-ビニルアセトアミド等のノニオン性の親水基含有不飽和単量体;N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、及びこれらの四級塩等のカチオン性不飽和単量体等が挙げられる。これら単量体は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。

本発明において、アクリル酸(塩)以外の単量体を用いる場合には、該アクリル酸(塩)以外の単量体は、単量体(A)の合計量に対して、好ましくは30モル%以下、より好ましくは10モル%以下の割合である。上記アクリル酸(塩)以外の単量体を上記の割合で用いることにより、最終的に得られる吸水性樹脂(または吸水剤)の吸収特性がより一層向上すると共に、吸水性樹脂(または吸水剤)をより一層安価に得ることができる。

(1-2) 内部架橋剤(B)

本発明で用いる吸水性樹脂は、架橋剤を使用しない自己架橋型のものであってもよいが、1分子中に2個以上の重合性不飽和基および/または反応性基を有する架橋剤(吸水性樹脂の内部架橋剤)、または、環状化合物であって開環反応により1分子中に2個以上の反応性基が出現する内部架橋剤(B)を、共重合又は反応させたものが好ましい。さらに好ましい形態は、内部架橋剤(B)存在下に重合した吸水性樹脂である。

これら内部架橋剤(B)の具体例としては、例えば、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチルロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル;エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3

ーブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類；エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等を挙げることができる

これら内部架橋剤（B）は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。また、これら内部架橋剤（B）は、反応系に一括添加してもよく、分割添加してもよい。少なくとも1種または2種類以上の内部架橋剤（B）を使用する場合には、最終的に得られる吸水性樹脂や吸水剤の吸収特性等を考慮して、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を重合時に必須に用いることが好ましい。

これら内部架橋剤（B）の使用量は前記単量体（A）（内部架橋剤を除く）に対して、好ましくは0.005～5モル%、より好ましくは0.02～1.0モル%、さらに好ましくは0.06～0.30モル%、最も好ましくは0.08～0.20モル%の範囲内とされる。上記内部架橋剤（B）の使用量が0.005モル%よりも少ない場合、並びに、5モル%よりも多い場合には、十分な吸収特性が得られないおそれがある。

上記内部架橋剤（B）を用いて架橋構造を重合体内部に導入する場合には、上記内部架橋剤（B）を、上記単量体（A）の重合前あるいは重合途中、あるいは重合後、または中和後に反応系に添加するようにすればよいが、重合前に添加することが好ましい。

（1-3）水溶性連鎖移動剤（C）

本発明において、単量体（A）の重合時に用いられる連鎖移動剤は水溶性連鎖移動剤であることが好ましい。水溶性連鎖移動剤で無い場合、得られる吸水剤の化学架橋指数（または加圧下化学架橋指数）が十分でない恐れがある。本発明で使用される水溶性連鎖移動剤（C）としては、水、またはアクリル酸および／またはその塩に溶解するものであれば特に制限されず、チオール類、チオール酸類、2級アルコール類、アミン類、リン化合物類、遷移金属錯体類などを挙げることができる。より具体的に例示すると、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、ドデシルメルカブタン、チオグリコール酸および／またはその塩、チオリンゴ酸および／またはその塩、3-メルカプトプロピオン酸および／またはその塩、イソプロパノールおよび／またはその塩、蟻酸および／またはその塩、次亜リン酸および／またはその塩、亜リン酸および／またはその塩、から選ばれる1種または2種以上が用いられるが、この効果からチオリンゴ酸および／またはその塩、次亜リン酸および／またはその塩、亜リン酸および／またはその塩、から選ばれる1種または2種以上がより好ましく、次亜リン酸および／またはその塩、亜リン酸および／またはその塩、のようなリン化合物がさらに好ましく用いられる。

水溶性連鎖移動剤（C）の使用量は水溶性連鎖移動剤の種類や、単量体（A）の水溶液の濃度、内部架橋剤（B）の使用量にもよるが、単量体（A）に対して0.001～1モル%であり、好ましくは0.005～0.5モル%であり、最も好ましくは0.05～0.3モル%である。この使用量が0.001モル%未満では十分な化学架橋指数（または加圧下化学架橋指数）を有する吸水剤が得られない恐れがあり、1モル%より多く使用すると水可溶分が増加し、十分な化学架橋指数（または加圧下化学架橋指数）を有する吸水剤が得られない恐れがある。

（1-4）吸水性樹脂（D）

本発明に用いられる吸水性樹脂（D）を得るために上述の単量体（A）を重合するに際しては、バルク重合や沈殿重合を行うことが可能であるが、性能面や重合の制御の容易さ、さらに膨潤ゲルの吸収特性の観点から、上記単量体（A）を水溶液とすることによる水溶液重合や逆相懸濁重合を行うことが好ましく、水溶液重合が最も好ましい。かかる重合方法は、従来公知であって例えば、US4625001、US4769427、US4873299、US4093776、US4367323、US4446261、US4683274、US4690996、US4721647、US4738867、US4748076、EP1178059などに記載されている。尚、上記単量体（A）を水溶液とする場合の該水溶液（以下、単量体水溶液と称する）中の単量体（A）の濃度は、水溶液の温度や単量体（A）によって決まり、特に限定されるものではないが、30重量%～飽和濃度の範囲内が好ましく、35重量%～飽和濃度の範囲内がさらに好ましい。30重

量%未満の濃度では単位反応容積当りの生産性が下がり、また、乾燥工程にも時間とエネルギーを要し、生産性が低下して工業的観点から好ましくない。また、上記水溶液重合を行う際には、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、併用して用いられる溶媒の種類は、特に限定されるものではない。

水溶液重合の方法としては、双腕型ニーダー中で単量体(A)の水溶液を、得られる含水ゲルを碎きながら重合したり、所定の容器中や駆動するベルト上に単量体(A)の水溶液を供給し、重合(または沸騰重合)して得られたゲルをミートチョッパー等で粉碎する方法等が挙げられる。

上記の重合を開始させる際には、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、 t -ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のラジカル重合開始剤や、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等の光重合開始剤を用いることができる。

さらに、これら重合開始剤の分解を促進する還元剤を併用し、両者を組み合わせることによりレドックス系開始剤とすることもできる。上記の還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の(重)亜硫酸(塩)、L-アスコルビン酸(塩)、第一鉄塩等の還元性金属(塩)、アミン類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

これら重合開始剤の使用量は、単量体(A)に対して、通常0.001~2モル%、好ましくは0.01~0.1モル%である。これら重合開始剤の使用量が0.001モル%未満の場合には、未反応の単量体が多くなり、従って、得られる吸水性樹脂(D)や吸水剤中の残存単量体量が増加するので好ましくない。一方、これら重合開始剤の使用量が2モル%を超える場合には、得られる吸水性樹脂(D)や吸水剤中の水可溶成分量が増加するので好ましくない場合がある。

また、反応系に放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより重合反応の開始を行ってもよいし、さらに、上記重合開始剤を併用してもよい。尚、上記重合反応における反応温度は、特に限定されるものではないが、10~130℃の範囲が好ましく、15~120℃の範囲内がより好ましく、20~100℃の範囲が特に好ましい。また、反応時間や重合圧力も特に限定されるものではなく、単量体や重合開始剤の種類、反応温度等に応じて適宜設定すればよい。

尚、上記重合に際しては、反応系に、澱粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリル酸(塩)架橋体等の親水性高分子0~50重量%(対単量体)や、その他0~10重量%の、炭酸(水素)塩、二酸化炭素、アゾ化合物、不活性有機溶媒等の各種発泡剤;各種界面活性剤;キレート剤;カオリン、タルク、二酸化珪素等の無機微粒子;ポリ塩化アルミ、硫酸アルミ、硫酸マグネシウムなどの多価金属塩などを添加してもよい。

上記架橋重合体が水溶液重合で得られたものでゲル状である場合、すなわち含水ゲル状架橋重合体である場合、該架橋重合体は、必要に応じて乾燥し、乾燥の前および/または後で通常粉碎されて吸水性樹脂(D)とする。また、乾燥は通常60℃~250℃、好ましくは100℃~220℃、より好ましくは120℃~200℃の温度範囲で行われる。乾燥時間は、重合体の表面積、含水率、および乾燥機の種類に依存し、目的とする含水率になるよう選択される。

本発明に用いることのできる吸水性樹脂(D)の含水率(吸水性樹脂に含まれる水分量で規定され、180℃で3時間の乾燥減量で測定される。)は特に限定されないが、室温でも流動性を示す程度の含水率を有するものであり、より好ましくは含水率が0.2~30重量%、さらに好ましくは0.3~15重量%、特に好ましくは0.5~10重量%の粉末状態である。含水率が高くなってしまうと、流動性が悪くなり製造し支障をきたすばかりか、吸水性樹脂が粉碎できなくなったり、特定の粒度分布に制御できなくなってしまう恐れがある。

また本発明の吸水性樹脂(D)としては、不定形で、容易に粉碎される粒子状や粉末状や粒子状乾燥物凝集体のものを挙げることができる。

吸水性樹脂 (D) は、必要に応じて粉碎機によって粉碎されことによって得られる。粉碎機は特に限定されないが、例えばロールミルのようなロール式粉碎機、ハンマーミルのようなハンマー式粉碎機、衝撃式粉碎機、カッターミル、ターボグラインダー、ボールミル、フラッシュミルなどが用いられる。この中でも、粒度分布を制御するためにはロールミルが好ましい。粒度分布を制御するため連続して2回以上粉碎しても良いが、好ましくは3回以上である。2回以上粉碎する場合には、それぞれの粉碎機は同じであっても違っていても良い。違う種類の粉碎機を組み合わせることも可能である。

吸水性樹脂 (D) を特定の粒度分布に制御するため、前記粉碎された吸水性樹脂を特定の目開きの篩で分級しても良い。分級機は特に限定されないが、たとえば振動篩 (アンバランスウェイト駆動式、共振式、振動モータ式、電磁式、円型振動式など)、面内運動篩 (水平運動式、水平円一直線運動式、3次元円運動式など)、可動網式篩、強制攪拌式篩、網面振動式篩、風力篩、音波篩などが用いられ、好ましくは振動篩、面内運動篩が用いられる。本発明の吸水性樹脂 (D) を得るためには、好ましくは篩の目開きは $1000\mu\text{m}$ ~ $300\mu\text{m}$ 、より好ましくは $900\mu\text{m}$ ~ $400\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $710\mu\text{m}$ ~ $450\mu\text{m}$ の範囲である。これらの範囲から外れると目的の粒度分布が得られない可能性がある。異なる目開きを有する篩を2種以上用いることが好ましい。

本発明の吸水性樹脂 (D) を特定の粒度分布に制御するため、さらに分級することで、特定の粒子径未満の、粒子の一部またはすべてを除去しても良い。本工程において分級機は特に限定されないが、たとえば前記で例示されたものが好ましく用いられ、他には微粉型分級装置 (遠心力式、慣性力式など) などが用いられる。本工程において、本発明の吸水性樹脂 (D) を得るために、好ましくは粒子径が $200\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $150\mu\text{m}$ 未満、最も好ましくは $106\mu\text{m}$ 未満の粒子径である粒子の、一部またはすべてが除去される。

また、本発明では好ましくは、分級により除去された粒子を造粒などによって、より大きな粒子または粒子状凝集物に再生し、本発明の吸水性樹脂 (D) として用いることも可能である。微粉を再生するためには公知の技術が使用可能である。例えば、温水と吸水性樹脂の微粉を混合し乾燥する方法 (US 6228930) や、吸水性樹脂の微粉を単量体水溶液と混合し重合する方法 (US 5264495)、吸水性樹脂の微粉に水を加え特定の面圧以上で造粒する方法 (EP 844270)、吸水性樹脂の微粉を十分に湿潤させ非晶質のゲルを形成し乾燥・粉碎する方法 (US 4950692)、吸水性樹脂の微粉と重合ゲルを混合する方法 (US 5478879) などを用いることが可能であるが、好ましくは前記の温水と吸水性樹脂の微粉を混合し乾燥する方法が用いられる。また、再生された吸水性樹脂は、そのまま本発明の吸水性樹脂 (D) としても良いし、粉碎工程に戻しても良い。目的とする吸水性樹脂 (D) を得るためには、粉碎工程に戻すことが好ましい。このように再生された吸水性樹脂は実質的に多孔質構造を有する。本発明の吸水性樹脂 (D) 中に含まれる、再生された吸水性樹脂の割合は、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。

上記の方法により得られた吸水性樹脂 (D) は、無加圧下での0.9重量%食塩水に対する吸収倍率 (CRCs) が、好ましくは $15 \sim 45\text{ g/g}$ 、より好ましくは $20 \sim 40\text{ g/g}$ 、最も好ましくは $25 \sim 35\text{ g/g}$ の範囲である。この吸収倍率などの物性は目的に応じて適宜調整されるが、 15 g/g 未満や 45 g/g を超えるような場合には、本発明の吸水剤が得られなくなる可能性がある。

上記の方法により得られた吸水性樹脂 (D) は、架橋構造を有しており該吸水性樹脂 (D) 中の水可溶成分が好ましくは25重量%以下、より好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは15重量%以下、特に好ましくは10重量%以下のものが用いられる。吸水性樹脂 (D) の水可溶成分は後述の方法で測定される。

本発明の吸水性樹脂 (D) は、 $850\mu\text{m}$ 未満で $150\mu\text{m}$ 以上の粒子を吸水性樹脂 (D) 全体の90重量%以上含むものが好ましく、95重量%以上含むものがより好ましい。 $850\mu\text{m}$ 未満で $150\mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の90重量%未満となるとダストが多く、得られる吸水剤の通液・拡散性が悪くなってしまう恐れがある。

本発明の吸水性樹脂(D)は、重量平均粒子径が好ましくは $100 \sim 600 \mu\text{m}$ の粒子状であり、より好ましくは重量平均粒子径が $200 \sim 500 \mu\text{m}$ の粒子状であり、最も好ましくは $250 \sim 450 \mu\text{m}$ である。重量平均粒子径が $100 \mu\text{m}$ 未満の場合は、得られる吸水剤の取り扱い性が悪く、またダストが多く、通液・拡散性が悪くなってしまう恐れがある。重量平均粒子径が $600 \mu\text{m}$ よりも大きい場合には、得られる吸水剤がダメージを受けやすくなり、物性の低下を招く恐れがある。

本発明の吸水性樹脂(D)は、粒度分布の対数標準偏差($\sigma\%$)が好ましくは $0.25 \sim 0.45$ 、より好ましくは $0.27 \sim 0.43$ 、さらに好ましくは $0.30 \sim 0.40$ である。粒度分布の対数標準偏差($\sigma\%$)は粒度分布の広がりを示す数値で、小さい値ほど粒度分布が狭いことを表している。すなわち、対数標準偏差($\sigma\%$)が 0.45 よりも大きくなってしまうと、粒度分布の幅が広くなりすぎ、得られる吸水剤の取り扱い性が悪くなったり、通液・拡散性が低下する恐れがある。 0.25 未満の場合には、生産性が著しく低下してしまうため、コストに見合った効果が得られない可能性がある。

上記より、本発明の吸水性樹脂(D)は以下の(a)および(b)の要件を満たすことが好ましい。

(a) $850 \mu\text{m}$ 未満で $150 \mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の90重量%以上

(b) 粒子径の対数標準偏差($\sigma\%$)が $0.25 \sim 0.45$

(1-5) 吸水性樹脂粒子(E)

本発明に用いられる吸水性樹脂粒子(E)は、好ましくは、前記方法により得られた吸水性樹脂(D)の表面を特定の表面架橋剤を用いて架橋処理することによって得られる。

好ましくは、CRCsが 15 g/g 以上、 39 g/g 未満の範囲、かつ/またはAAPsが 20 g/g 以上の範囲まで表面架橋される。また、前記吸水性樹脂(D)と吸水性樹脂粒子(E)のCRCsの差が好ましくは 3 g/g 以上、より好ましくは 5 g/g 以上である範囲まで表面架橋される。前記吸水性樹脂(D)と吸水性樹脂粒子(E)のCRCsの差が 3 g/g 未満の場合には、得られる吸水剤のAAPsやSFCが十分でない可能性がある。

本発明で好適に使用される表面架橋剤としては、吸水性樹脂(D)中の官能基と反応しうる官能基(好ましくはカルボキシル基と脱水反応またはエステル交換反応する官能基)を、少なくとも2個有する化合物を例示することが出来る。吸水性樹脂(D)中の官能基は、好ましくはアニオン性解離基であり、より好ましくはカルボキシル基である。

このような表面架橋剤としては例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物や、それらの無機塩または有機塩(例えば、アジチニウム塩等)；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；ポリアジリジン等のアジリジン化合物；1, 2-エチレンビスオキサゾリン、ビスオキサゾリン、ポリオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物；尿素、チオ尿素、グアニジン、ジシアンジアミド、2-オキサゾリジノン等の炭酸誘導体；1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1,

3-ジオキソラン-2-オン、4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,3-ジオキサン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキサン-2-オン、4,6-ジメチル-1,3-ジオキサン-2-オン、1,3-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；エピクロロヒドリン、エピプロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物、および、その多価アミン付加物（例えばハーキュレス製カイメン（登録商標））；オキセタン化合物；2-オキサゾリドンなどのオキサゾリドン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤等を挙げることができる。これらの1種または複数を組み合わせて使用することができる。

また、これら表面架橋剤の使用量は、吸水性樹脂（D）100重量部に対して0.001～10重量部程度であり、好ましくは0.01～5重量部の範囲内である。10重量部を越える場合には、使用量に見合っただけの性能が出ずに不経済となるばかりか、残存する表面架橋剤の量が多くなるため好ましくない。さらに、表面架橋剤の使用量が0.001重量部未満の場合には、AAPSが十分でない恐れがある。

また、表面架橋剤の反応をより加速し吸収特性をより向上するために、欧州特許第0668080号公報に示された無機酸、有機酸、ポリアミノ酸等を用いてもよい。より具体的には、硫酸、リン酸、塩酸、クエン酸、グリオキシル酸、グリコール酸、グリセリンリン酸、グルタル酸、ケイ皮酸、コハク酸、酢酸、酒石酸、乳酸、ピルビン酸、フマル酸、プロヒオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、マロン酸、酪酸、イソ酪酸、イミジノ酢酸、リンゴ酸、イセチオン酸、シトラコン酸、アジピン酸、イタコン酸、クロトン酸、シェウ酸、サリチル酸、没食子酸、ソルビン酸、グルコン酸、p-トルエンスルホン酸等が例示される。これらの使用量は、吸水性樹脂（D）のpH等によって異なるが、吸水性樹脂（D）100重量部に対して、好ましくは0～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部の範囲である。

本発明において吸水性樹脂（D）と表面架橋剤とを混合する際には、溶媒として水を用いることが好ましい。水の使用量は、吸水性樹脂（D）の種類や粒径等にもよるが、吸水性樹脂（D）の固形分100重量部に対して、0を越え、20重量部以下が好ましく、0.5重量部～10重量部の範囲内がより好ましく、0.5～5重量部の範囲内がさらに好ましい。

また、吸水性樹脂（D）と表面架橋剤とを混合する際には、必要に応じて、溶媒として親水性有機溶媒を用いてもよい。上記の親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、アルコキシポリエチレングリコール等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。親水性有機溶媒の使用量は、吸水性樹脂（D）の種類や粒径等にもよるが、吸水性樹脂（D）の固形分100重量部に対して、20重量部以下が好ましく、10重量部以下がより好ましく、5重量部以下がさらに好ましい。しかし、安全性等の問題から有機溶媒を用いないことが最も好ましい。

また、吸水性樹脂（D）と表面架橋剤とをより均一に混合するため、非架橋性の水溶性無機塩基類（好ましくは、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アルカリ金属水酸化物、および、アンモニアあるいはその水酸化物）や、非還元性アルカリ金属塩pH緩衝剤（好ましくは炭酸水素塩、リン酸二水素塩、リン酸水素塩等）を、吸水性樹脂（D）と表面架橋剤とを混合する際に共存させても良い。これらの使用量は、吸水性樹脂（D）の種類や粒径等にもよるが、吸水性樹脂（D）の固形分100重量部に対して0.005～10重量部の範囲内が好ましく、0.05～5重量部の範囲内がより好ましい。

そして、吸水性樹脂（D）に表面架橋剤を混合する際、例えば、上記の親水性有機溶媒中に吸水性樹脂（D）を分散させた後、表面架橋剤を添加してもよいが、必要に応じて水

および／または親水性有機溶媒に溶解あるいは分散させた表面架橋剤を、攪拌下に、吸水性樹脂 (D) に直接、噴霧若しくは滴下して添加する方法が好ましい。また、水を用いて混合する場合には、水に不溶な無機微粒子粉末や、水溶性の多価金属塩類や、界面活性剤等を共存させてもよい。

吸水性樹脂 (D) と表面架橋剤とを混合する際に用いられる混合装置は、両者を均一かつ確実に混合するために、大きな混合力を備えていることが好ましい。上記の混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュウ型押出機、鋤型混合機等が好適である。

吸水性樹脂 (D) と表面架橋剤とを混合した後、その混合物は、加熱処理をおこなわれることにより、吸水性樹脂 (D) の表面が架橋され、好ましくは、吸収倍率 (C R C s) が 15 g/g 以上、 39 g/g 未満の範囲かつ／または加圧下吸収倍率 (A A P s) が 20 g/g 以上の範囲まで表面架橋される。本発明で加熱処理を行う場合、処理時間は、1分～180分が好ましく、3分～120分がより好ましく、5分～100分がさらに好ましい。処理温度 (熱媒温度) は $60 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、 $100 \sim 210^\circ\text{C}$ の範囲がより好ましく、 $120 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲がさらに好ましい。加熱温度が 60°C 未満では、加熱処理に時間がかかり生産性の低下を引き起こすのみならず、均一な架橋が達成されず、目的とする吸水剤が得られなくなるおそれがある。また処理温度が 250°C を越えると、得られる吸水性樹脂粒子 (E) がダメージを受け、吸水倍率に優れたものが得られにくいことがある。

前記の加熱処理は、通常の乾燥機または加熱炉を用いて行うことができる。上記の乾燥機としては、例えば、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、ディスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機等が挙げられる。

前記の表面処理工程で、吸水性樹脂 (D) が加熱された場合には、その吸水性樹脂 (D) を冷却することが好ましい。冷却は $100 \sim 20^\circ\text{C}$ の範囲までされることが好ましい。また、冷却に使用される冷却機としては、例えば上記加熱処理に用いられる乾燥機の熱媒体を冷媒体に変換したものが用いられる。

前記の工程を経て、得られた吸水性樹脂粒子 (E) は好ましくは、整粒工程によって粒度分布が調整されることが好ましい。

本発明の吸水性樹脂粒子 (E) は、 $850 \mu\text{m}$ 未満で $150 \mu\text{m}$ 以上の粒子を吸水性樹脂粒子 (E) 全体の90重量%以上含むものが好ましく、95重量%以上含むものがより好ましい。 $850 \mu\text{m}$ 未満で $150 \mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の90重量%未満となるとダストが多く、得られる吸水剤の通液・拡散性が悪くなってしまう恐れがある。

本発明の吸水性樹脂粒子 (E) は、重量平均粒子径が好ましくは $100 \sim 600 \mu\text{m}$ の粒子状であり、より好ましく重量平均粒子径が $200 \sim 500 \mu\text{m}$ の粒子状であり、最も好ましくは $250 \sim 450 \mu\text{m}$ である。重量平均粒子径が $100 \mu\text{m}$ 未満の場合は、得られる吸水剤の取り扱い性が悪く、またダストが多く、通液・拡散性が悪くなってしまう恐れがある。重量平均粒子径が $600 \mu\text{m}$ よりも大きい場合には、得られる吸水剤がダメージを受けやすくなり、物性の低下を招く恐れがある。

本発明の吸水性樹脂粒子 (E) は、粒度分布の対数標準偏差 (σ) が好ましくは0.25～0.45、より好ましくは0.27～0.43、さらに好ましくは0.30～0.40である。粒度分布の対数標準偏差 (σ) は粒度分布の広がりを示す数値で、小さい値ほど粒度分布が狭いことを表している。すなわち、対数標準偏差 (σ) が0.45よりも大きくなってしまうと、粒度分布の幅が広くなりすぎ、得られる吸水剤の取り扱い性が悪くなったり、通液・拡散性が低下する恐れがある。0.25未満の場合には、生産性が著しく低下してしまうため、コストに見合った効果が得られない可能性がある。

上記の本発明に係る吸水性樹脂粒子 (E) の製法においては、さらに、必要に応じて、消臭剤、抗菌剤、香料、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、可塑剤、粘着剤、金属石鹸、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類、キレート剤、殺菌剤、ポリエチレン

リコールなどの親水性高分子、パラフィンなどの疎水性高分子、ポリエチレンやポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂、ポリエステル樹脂やユリア樹脂などの熱硬化性樹脂等を添加する等、吸水性樹脂粒子(E)に種々の機能を付与する工程を含んでいてもよい。これら添加剤の使用量は吸水性樹脂粒子(E)100重量部に対して0~10重量部、好ましくは0~1重量部の範囲で用いられる。

上記より、本発明の吸水性樹脂粒子(E)は以下の(a)および(b)の要件を満たすことが好ましい。

(a) 850 μ m未満で150 μ m以上の粒子が全体の90重量%以上

(b) 粒子径の対数標準偏差(σ_z)が0.25~0.45

本発明で使用される吸水性樹脂粒子は特に限定されないが、好ましくは前記の製法によって得られた吸水性樹脂粒子(E)である。吸水性樹脂粒子(E)を本発明の吸水剤とすることができ、その場合、吸水剤は好ましくは、下記の(3)吸水剤に記載のCRCS、AAPs、SFC、CSF、粒度分布、嵩比重、水可溶分、形状、含水率などを有するものであるが、その他の方法で本発明の吸水剤を得てもよい。

(2) 液透過性向上剤(F)

本発明の吸水剤は、吸水性樹脂粒子と液透過性向上剤を含む吸水性樹脂組成物であってもよい。以下に、本発明で使用される液透過性向上剤(F)について詳述する。

本発明でいう液透過性向上剤(F)とは、吸水性樹脂粒子(吸水性樹脂粒子は特に限定されない)がそれを含むことでSFCが向上し得るような物質を示す。例えば、本発明の実施例7で得られた吸水性樹脂粒子(E7)に添加し、添加前後のSFCを比較することで確認できる。液透過性向上剤(F)は吸水性樹脂粒子中の内部に含まれていても、表面に存在していても、近傍に存在していてもよい。また、液透過性向上剤(F)は吸水性樹脂粒子中の官能基と反応していてもよい。液透過性向上剤(F)の添加は表面処理の前、中、後のいつに行ってもよい。液透過性向上剤(F)はスペーサー的な役割またはイオンの表面架橋効果などにより、膨潤した吸水性樹脂粒子間の隙間を広げ、液透過性を向上させる効果がある。

本発明で使用される液透過性向上剤(F)は、例えば、親水性の無機化合物が挙げられ、水不溶性親水性の無機微粒子や水溶性の多価金属塩などが好ましく用いられる。本発明でいう親水性とは例えば、EP0629411に記載されている親水性度が70%以上のものが挙げられる。本発明において、カチオン性高分子化合物(US5797893のカラム11に例示されているものなど)や疎水性の無機微粒子などは液透過性を向上させ、液透過性向上剤(F)として使用可能であるが、吸水剤の接触角を増加させ、CSFの低下を招く場合があるため、使用されることは好ましくない場合がある。吸水剤の表面張力を低下させるような界面活性剤は、CSFの低下を招くため、本発明に使用されることは好ましくない。本発明で使用される液透過性向上剤(F)が無機微粒子の場合、その粒子径は取扱い性や添加効果の点から、500 μ m以下であることが好ましく、300 μ m以下であることがより好ましく、150 μ m以下であることが最も好ましい。前記粒子径は、1次粒子の粒子径である場合と2次粒子(造粒物、凝集体)の粒子径である場合の両方の場合を含む。非凝集体(1次粒子)のシリカやアルミナなどのように粒子の硬度が高く、衝撃力で容易に壊れない化合物の粒子を使用する場合は、凝集体や造粒物の1次粒子の粒子径は好ましくは5 μ m以下、より好ましくは1 μ m以下、最も好ましくは0.1 μ m以下である。

これら本発明で使用する液透過性向上剤(F)の具体例としては、例えば、タルク、カオリン、フラー土、ベントナイト、活性白土、重晶石、天然アスファルタム、ストロンチウム鉱石、イルメナイト、パーライトなどの鉱産物；硫酸アルミニウム14~18水塩(または無水物)、硫酸カリウムアルミニウム12水塩、硫酸ナトリウムアルミニウム12水塩、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、酸化アルミニウムなどのアルミニウム化合物類；その他の多価金属塩類；親水性のアモルファスシリカ(例、乾式法：トクヤマ社 Reolosil QS-20、沈殿法：DEGUSSA社 Siper nat 22 S, Siper nat 2200)類；酸化ケイ素・酸化アルミ・酸化マグネシウム複合体(

例、ENGELHARD社 Attagel #50)、酸化ケイ素・酸化アルミニウム複合体、酸化ケイ素・酸化マグネシウム複合体などの酸化物複合体類、を挙げる事が出来る。また、US5164459、EP761241などに例示されたものも使用可能である。これらの粒子の中から親水性の粒子(例えば、硫酸アルミニウム14~18水塩や親水性のアモルファスシリカ)を選択して使用するのが好ましいが、粒子の親水性が低い場合は、粒子表面を親水性化合物で処理して親水化したものを使用すれば良い。これらのものを単独で用いても良いし、2種以上使用してもよい。

本発明で使用する液透過性向上剤(F)の混合方法としては、特に限定されないが、水溶液として混合する方法やスラリー状として混合する方法、粉体として混合する方法である。例えば、特表2002-539281号、特表2002-538275号(表面処理前に水溶液添加する方法)、特表2001-523289号(ドライブレンドした後、結合剤を添加する方法)、特表2001-523287号(表面処理後に水溶液添加する方法)に記載の方法なども使用できる。また、吸水性樹脂粒子に結合剤を添加した後に液透過性向上剤(F)を添加する方法や吸水性樹脂粒子の表面の少なくとも一部に液透過性向上剤(F)の少なくとも一部を熱融着する方法も使用可能である。

本発明で使用する液透過性向上剤(F)の吸水性樹脂粒子に対する添加量は0.01~10重量%が好ましく、0.05~5重量%がより好ましい。添加量が10重量%より多くなると吸水倍率の低下を招き、0.01質量%より少ないと添加の効果が得られなくなる恐れがある。また、添加量を変えることで、吸水剤の液透過性を調整することが可能である。

吸水性樹脂粒子と液透過性向上剤(F)の混合装置は、特に大きな混合力を備えている必要はなく、例えば、解砕機や篩機などで混合されても良い。上記の混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュウ型押出機、スタティックミキサー等が好適である。また、添加の時期は前記製法において、吸水性樹脂粒子が得られる前、中、後のいずれでも良いが、好ましくは表面架橋後である。

こうして得られた吸水剤は、好ましくは、下記の(3)吸水剤に記載のCRCs、AAPs、SFC、CSF、粒度分布、嵩比重、水可溶分、形状、含水率などを有するものであるが、その他の方法で本発明の吸水剤を得てもよい。

(3) 吸水剤

本発明の吸水剤とは、吸水性樹脂粒子または吸水性樹脂粒子を含む吸水性樹脂組成物(好ましくは吸水性樹脂粒子および液透過性向上剤を含む吸水性樹脂組成物)であり、粒子状で尿、経血、汗、その他の体液吸収のための衛生材料用吸収材料として好適に使用されるものである。吸水性樹脂粒子は好ましくは前記(1-5)に記載の製法で得られたものである。また、液透過性向上剤は好ましくは前記(2)液透過性向上剤に記載されたものである。本発明の吸水剤に含まれる吸水性樹脂粒子の割合は90~100重量%であり、好ましくは95~100重量%であり、特に好ましくは98~100重量%である。また、本発明の吸水剤は好ましくはリン原子を含有する。このリン原子は水溶性連鎖移動剤であるリン化合物に由来するものである。

本発明の吸水剤は、優れたゲル特性を有する。優れたゲル特性とは、特定の粒度分布、特定のCRCs、特定のAAPs、そして特定の化学架橋指数(または加圧下化学架橋指数)を有することで達成される特性である。公知の技術である連鎖移動剤存在下での重合(特許文献1~5)では、重合時に連鎖移動剤を用いることで、ゲルの耐久性に優れた吸水性樹脂を得ているが、吸収倍率が高すぎるために十分なゲル特性を有していなかった、また、吸水剤の性能を決定する重要な因子である粒度分布についても見出されていなかった。本発明者らは、優れたゲル特性を有する吸水剤を得るために鋭意検討した結果、特定の粒度分布、特定のCRCs、特定のAAPs、そして化学架橋指数(または加圧下化学架橋指数)を有することで初めてそれが達成されることを見出した。その機構については十分解明されていないが、次のように考察される。すなわち、重合時に連鎖移動剤を用い

ることで、吸水性樹脂中の主鎖高分子の分子量を低下させることができる。これにより、主鎖高分子の“からみあい”が減少し、この“からみあい”による物理的な架橋も減少する。この結果、得られる吸水性樹脂の吸収倍率は連鎖移動剤を使用しない場合と比べて上昇する。このとき、内部架橋剤量をより多く使用することにより、“からみあい”が減少した分の物理的な架橋の減少を化学的な架橋で補填でき、その場合は連鎖移動剤を使用しない場合と同程度の吸収倍率の吸水性樹脂が得られる。このような吸水性樹脂は、通常の重合で得られた吸水性樹脂が有する化学的架橋の量よりも、より多くの化学的架橋を有するため優れたゲル特性を有することとなる。さらに、本発明者らはこの化学的架橋の程度を示す指標を見出し、この指標が特定の値を示し、同時に特定の粒度分布、特定のCRCs、特定のAAPsが満たされるときに優れたゲル特性を有することを見出し、本発明の完成に至った。これら特定の物性値について以下に詳述する。

本発明の吸水剤は、CRCsが29 g/g以上、39 g/g未満の場合、以下の式1で表される化学架橋指数が160以上であり、好ましくは170以上であり、さらに好ましくは175以上であり、最も好ましくは180以上である。

$$\text{化学架橋指数} = (\text{CRCs}) / (\text{CRCdw}) \times 1000 \quad (\text{式1})$$

CRCs (g/g) : 0.9重量%食塩水の吸収倍率

CRCdw (g/g) : 純水の吸収倍率

本発明の吸水剤は、CRCsが15 g/g以上、29 g/g未満の場合、以下の式2で表される加圧下化学架橋指数が100以上であり、好ましくは110以上であり、さらに好ましくは115以上であり、最も好ましくは120以上である。

$$\text{加圧下化学架橋指数} = (\text{CRCs}) + (\text{AAPdw}) \quad (\text{式2})$$

CRCs (g/g) : 0.9重量%食塩水の吸収倍率

AAPdw (g/g) : 純水の加圧下吸収倍率

本発明の吸水剤の特徴である化学架橋指数は純水での吸収倍率と0.9重量%食塩水の吸収倍率との比で表される。化学架橋指数は純水での吸収倍率が低く、0.9重量%食塩水の吸収倍率が高い方が高くなる。吸水剤を純水で膨潤させた場合、主鎖高分子の“からみあい”による物理的な架橋は、多量の溶媒によって、主鎖の“からみあい”がほぐれることによって解消される。しかし、化学架橋による膨潤規制は変化しない。つまり、吸水剤に含まれる化学架橋の量が多いほど、純水での吸収倍率は低くなり、同じ0.9重量%食塩水の吸収倍率を有するもので比較すると化学架橋指数の値は高くなる。同様の理由で、純水の加圧下吸収倍率は化学架橋が多いほうが高くなる。すなわち、純水中では主鎖高分子の“からみあい”による物理的な架橋はほぐれてしまい、加圧下でのゲルの強度を保持する能力は低い。一方、化学架橋は加圧下でのゲルの強度を保持する能力に優れる。すなわち、同じ0.9重量%食塩水の吸収倍率を有するもので比較すると、化学架橋が多い吸水剤ほど加圧下化学架橋指数が高くなる。これら2つの指標（化学架橋指数および加圧下化学架橋指数）は好ましく適用される吸水剤のCRCsの範囲がある。すなわち、より高いCRCs（CRCsが15 g/g以上、29 g/g未満）の範囲では化学架橋指数が好ましく、より低いCRCs（CRCsが15 g/g以上、29 g/g未満）の範囲では加圧下化学架橋指数が好ましい。これはそれぞれの範囲でそれぞれの特性の差が顕著に観察されるためである。

本発明の吸水剤は、850 μm未満で150 μm以上の粒子を全体の90重量%以上含むものであり、好ましくは95重量%以上含むものである。850 μm未満で150 μm以上の粒子が全体の90重量%未満となるとダストが多く、通液・拡散性が悪くなってしまう恐れがある。

本発明の吸水剤は、重量平均粒子径が好ましくは100~600 μmの粒子状であり、より好ましくは重量平均粒子径が200~500 μmの粒子状であり、最も好ましくは250~450 μmである。重量平均粒子径が100 μm未満の場合は、取り扱い性が悪く、またダストが多く、通液・拡散性が悪くなってしまう恐れがある。重量平均粒子径が600 μmよりも大きい場合には、ダメージを受けやすくなり、物性の低下を招く恐れがある。

本発明の吸水剤は、粒度分布の対数標準偏差 (σ) が好ましくは 0.25~0.45、より好ましくは 0.27~0.43、さらに好ましくは 0.30~0.40 である。粒度分布の対数標準偏差 (σ) は粒度分布の広がりを示す数値で、小さい値ほど粒度分布が狭いことを表している。すなわち、対数標準偏差 (σ) が 0.45 よりも大きくなってしまうと、粒度分布の幅が広くなりすぎ、取り扱い性が悪くなったり、通液・拡散性が低下する恐れがある。0.25 未満の場合には、生産性が著しく低下してしまうため、コストに見合った効果が得られない可能性がある。

上記より、本発明の吸水剤は以下の (a) および (b) の要件を満たすことが好ましい。

(a) 850 μ m 未満で 150 μ m 以上の粒子が全体の 90 重量%以上

(b) 粒子径の対数標準偏差 (σ) が 0.25~0.45

本発明の吸水剤は、CRCs は 15 g/g 以上、39 g/g 未満の範囲であり、20~35 g/g であることがより好ましく、24~32 g/g であることがさらに好ましい。吸収倍率が低いとおむつ等の衛生材料に使用する場合の効率が悪くなり、高すぎた場合にはゲル強度の低下などによる性能低下が起こる恐れがある。

本発明の吸水剤は、0.9 重量%食塩水の加圧下の吸収倍率 (AAPs) は 20 g/g 以上を示し、22 g/g 以上を示すことがより好ましく、24 g/g 以上を示すことがさらに好ましい。AAPs が 20 g/g 未満の場合には、吸水剤のゲル特性が十分でなく、紙おむつなどの吸水体として使用された場合に十分な性能が発揮されない可能性がある。

本発明の吸水剤は、0.69 重量%食塩水流れ誘導性 (SFC) は 30 ($10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$) 以上を示す物が好ましく、70 ($10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$) 以上を示すことがより好ましく、100 ($10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$) 以上を示すことがさらに好ましく、150 ($10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$) 以上を示すことが最も好ましい。0.69 重量%食塩水流れ誘導性 (SFC) は通液・拡散性を示す数値であり、高い吸水剤ほど通液・拡散性に優れる。0.69 重量%食塩水流れ誘導性 (SFC) は衛生材料中の吸水剤の含有率にもよるが高含有率になる程より高い値が必要となる。

本発明の吸水剤は、20 cm の高さにおける毛管吸収倍率 (CSF) が 15 g/g 以上を示すことが好ましく、18 g/g 以上を示すことがより好ましく、20 g/g 以上を示すことが最も好ましい。毛管吸収倍率 (CSF) は毛管吸引力の強さを示す値である。毛管吸収倍率 (CSF) が高い方がより吸収液を高さ方向にも拡散できるので望ましい。

本発明の吸水剤は、吸水剤中の水可溶成分が好ましくは 20 重量%以下、より好ましくは 15 重量%以下、最も好ましくは 10 重量%以下のものが用いられる。本発明において水可溶成分が 20 重量%以上になると、発明の効果が得られないおそれがあるばかりか、おむつなどの衛生材料の吸水体として使用した場合の性能を低下させるおそれもある。また、安全性の観点からも好ましくない。性能低下の原因としては、吸水剤が吸水し膨潤した時に、吸水性樹脂内部の高分子成分が溶出し、それによって液の透過が阻害されることが挙げられる。溶出した高分子成分は、吸水性樹脂粒子表面を液が流れる際に抵抗となっていると考えられる。また、同様に高分子成分の溶出は、被吸収溶液の粘度を上げ、毛管吸引力を低下させるおそれもある。吸水剤の水可溶成分は後述の方法で測定される。

本発明の吸水剤の含水率は特に限定されないが、好ましくは含水率は 0 重量%以上 50 重量%以下、より好ましくは 0.01 重量%以上 40 重量%以下、さらに好ましくは 0.1 重量%以上 10 重量%以下である。

本発明の吸水剤の嵩比重は特に限定されないが、好ましくは嵩比重が 0.40~0.90 g/ml であり、0.50~0.80 g/ml の範囲であることがさらに好ましい (嵩比重の測定法は JIS K-3362 で規定されている)。嵩比重が 0.4 g/ml 未満のものや 0.90 g/ml を超えるもの場合には、プロセスによるダメージを受けやすくなり、物性が低下するおそれがある。

また、本発明の吸水剤は、吸水性樹脂粒子 (E) および/または液透過性向上剤 (F) の他に、さらに、必要に応じて、消臭剤、抗菌剤、香料、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、可塑剤、粘着剤、金属石鹸、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類、キレ

ート剤、殺菌剤、ポリエチレングリコールなどの親水性高分子、パラフィンなどの疎水性高分子、ポリエチレンやポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂、ポリエステル樹脂やユリア樹脂などの熱硬化性樹脂等の添加物を含有し、機能を付与或いは高めたものであってもよい。これら添加物の使用割合は吸水剤の重量に対して10重量%未満、好ましくは5重量%未満、より好ましくは1重量%未満である。

本発明の吸水剤が衛生材料に用いられた場合、優れたゲル特性を有するため、オムツなどの吸収体中に高濃度で使用した場合においても、2度目以降の尿や体液が吸収体表面で行き場を失うことなく吸収体の内部に拡散することが出来、内部の吸水性樹脂粒子に尿や体液を分配することができる。

(4) 吸水体の製法および吸水特性

上記方法により得られた吸水剤は、適当な素材と組み合わせることにより、たとえば、衛生材料の吸収層として好適な吸水体とすることができる。以下、本発明の吸水体について説明する。

本発明の吸水体とは血液や体液、尿などを吸収する、紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パッド、医療用パッド等の衛生材料に用いられる、吸水剤とその他の素材からなる成形された組成物のことであり、用いられる素材の例としては、たとえば、セルロース繊維が挙げられる。セルロース繊維の具体例としては、木材からのメカニカルパルプ、ケミカルパルプ、セミケミカルパルプ、溶解パルプ等の木材パルプ繊維、レーヨン、アセテート等の人工セルロース繊維等を例示できる。好ましいセルロース繊維は木材パルプ繊維である。これらセルロース繊維はナイロン、ポリエステル等の合成繊維を一部含有していてもよい。本発明の吸水剤を吸水体の一部として使用する際には、吸水体中に含まれる本発明の吸水剤の重量が、好ましくは20重量%以上の範囲である。吸水体中に含まれる本発明の吸水剤の重量が、20重量%未満になると、十分な効果が得られなくなるおそれがある。

上記方法により得られた吸水剤とセルロース繊維から吸水体を得るには、たとえば、セルロース繊維からなる紙やマットに吸水剤を散布し、必要によりこれらで挟持する方法、セルロース繊維と吸水剤を均一にブレンドする方法、など吸水体を得るための公知の手段を適宜選択できる。好ましくは、吸水剤とセルロース繊維を乾式混合した後、圧縮する方法である。この方法により、セルロース繊維からの吸水剤の脱落を著しく抑えることが可能である。圧縮は加熱下に行うことが好ましく、その温度範囲は、たとえば50～200℃である。また、吸水体を得るために、特表平9-509591号、特開平9-290000号、特開平10-265582号などに記載されている方法も好ましく用いられる。

この発明の得られた吸水剤は、吸水体に使用された場合、ゲル特性に優れるため、吸収量に優れ、液の取り込み速度に優れ、吸収後の加圧下のドライタッチ性に優れ、16時間経過後の膨潤ゲル安定性に優れた吸水体を得られる。

また、これらの優れた吸水特性を有しているため種々の用途の吸水保水剤として使用できる。例えば紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パッド、医療用パッド等の吸収物品用吸水保水剤；水海苔代替、土壌改質改良剤、保水剤、農薬効力持続剤等の農園芸用保水剤；内装壁剤用結露防止材、セメント添加剤等の建築用保水剤；リリースコントロール剤、保冷剤、使い捨てカイロ、汚泥凝固剤、食品用鮮度保持剤、イオン交換カラム材料、スラッジまたはオイルの脱水剤、乾燥剤、湿度調整材料等で使用できる。また、本発明で得られた吸水剤は紙おむつ、生理用ナプキンなどの、糞、尿または血液の吸収用衛生材料に特に好適に用いられる。

本発明の吸水体は紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パッド、医療用パッド等の衛生材料に用いられる場合、着用者の体に隣接して配置される液体透過性のトップシート、(b)着用者の身体から遠くに、着用者の衣類に隣接して配置される、液体に対して不透過性のバックシート、および(c)トップシートとバックシートの間に配置された吸水体を含んでなる構成で使用されることが好ましい。吸水体は二層以上であっても良いし、パルプ層などとともに用いても良い。

吸水体から、取り出された吸水剤の諸物性は、好ましくは前記(3)吸水剤に記載されているものである。

【実施例】

【0007】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。吸水性樹脂または吸水性樹脂粒子または吸水剤の諸性能は、以下の方法で測定した。特に記載が無い限り下記の測定は室温(23±2℃)、湿度50RH%の条件下で行われたものとする。また、以下の測定法には具体例として吸水剤を挙げているが、吸水性樹脂または吸水性樹脂粒子においても同様の測定法が適用できる。

なお、衛生材料などの最終製品として使用された吸水剤の場合は、吸水剤は吸湿しているので、適宜、吸水剤を最終製品から分離して減圧低温乾燥後(例えば、1mmHg以下、60℃で12時間)に測定すればよい。また、本発明の実施例および比較例において使用された吸水剤の含水率はすべて6重量%以下であった。

(1) 0.90重量%食塩水の吸収倍率(CRCs)

0.90重量%食塩水の吸収倍率(CRCs)は0.90重量%食塩水に対する無加圧下で30分の吸収倍率を示す。

吸水剤0.20gを不織布製の袋(85mm×60mm)に均一に入れてシールした後、室温で大過剰(通常500ml程度)の0.9重量%食塩水中に浸漬した。30分後に袋を引き上げ、遠心分離機(株式会社コクサン社製、遠心機:型式H-122)を用いてedana ABSORBENCY II 441.1-99に記載の遠心力で3分間水切りを行った後、袋の重量W1(g)を測定した。また、同様の操作を吸水剤を用いずに行い、その時の重量W0(g)を測定した。そして、これらW1、W0から、次式に従って0.90重量%食塩水の吸収倍率(CRCs)(g/g)を算出した。

$$0.90 \text{ 重量\% 食塩水の吸収倍率 (g/g)} \\ = (W1(g) - W0(g)) / (\text{吸水剤の重量 (g)}) - 1$$

(2) 純水の吸収倍率(CRCdw)

純水の吸収倍率(CRCdw)は純水に対する無加圧下で30分の吸収倍率を示す。

吸水剤0.050gを不織布製の袋(85mm×60mm)に均一に入れてシールした後、室温で大過剰(通常500ml程度)の純水中に浸漬した。30分後に袋を引き上げ、遠心分離機(株式会社コクサン社製、遠心機:型式H-122)を用いてedana ABSORBENCY II 441.1-99に記載の遠心力で3分間水切りを行った後、袋の重量W2(g)を測定した。また、同様の操作を吸水剤を用いずに行い、その時の重量W0(g)を測定した。そして、これらW2、W0から、次式に従って純水の吸収倍率(g/g)を算出した。

$$\text{純水の吸収倍率 (g/g)} \\ = (W2(g) - W0(g)) / (\text{吸水剤の重量 (g)}) - 1$$

(3) 0.9重量%の加圧下吸収倍率(AAPs)

0.9重量%の加圧下吸収倍率(AAPs)は0.90重量%食塩水に対する4.83kPaで60分の加圧下吸収倍率を示す。

内径60mmのプラスチックの支持円筒の底に、ステンレス製400メッシュの金網(目の大きさ38μm)を融着させ、室温(20~25℃)、湿度50RH%の条件下で、該網上に吸水剤0.90gを均一に散布し、その上に、吸水剤に対して4.83kPa(0.7psi)の荷重を均一に加えることができるよう調整された、外径が60mmよりわずかに小さく支持円筒との隙間が生じず、かつ上下の動きが妨げられないピストンと荷重とをこの順に載置し、この測定装置一式の重量Wa(g)を測定した。

直径150mmのペトリ皿の内側に直径90mmのガラスフィルター(株式会社相互理化学硝子製作所社製、細孔直径:100~120μm)を置き、0.90重量%食塩水(20~25℃)をガラスフィルターの上面と同じレベルになるように加えた。その上に、直径90mmの濾紙1枚(ADVANTEC東洋株式会社、品名:(JIS P 3801、No. 2)、厚さ0.26mm、保留粒子径5μm)を載せ、表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除いた。また、吸水剤が膨潤中に0.90重量%食塩水の液面がガ

ラスフィルターの上面と同じレベルを保つように、随時液を加えた。

上記測定装置一式を前記湿った濾紙上に載せ、液を荷重下で吸収させた。1時間後、測定装置一式を持ち上げ、その重量 W_b (g) を測定した。そして、 W_a 、 W_b から、下記の式に従って加圧下吸収倍率 (g/g) を算出した。

0.9重量%の加圧下吸収倍率 (g/g)

$$= (W_b \text{ (g)} - W_a \text{ (g)}) / (\text{吸水剤の重量 (0.90 g)})$$

(4) 純水の加圧下吸収倍率 (AAPdw)

加圧下吸収倍率 (AAPdw) は純水に対する 4.83 kPa で 60 分の加圧下吸収倍率を示す。

上記 (3) 0.9重量%の加圧下吸収倍率 (AAPs) の被吸収液を、0.90重量%食塩水から純水に変えたこと以外は同様の操作を行い AAPdw を求めた。

(5) 重量平均粒子径 (D50) および対数標準偏差 ($\sigma\%$)

吸水剤を目開き 850 μm 、710 μm 、600 μm 、500 μm 、425 μm 、300 μm 、212 μm 、150 μm 、45 μm などの JIS 標準ふるいで篩い分けし、残留百分率 R を対数確率紙にプロットした。これにより、 $R=50$ 重量%に相当する粒径を重量平均粒子径 (D50) として読み取った。また、対数標準偏差 ($\sigma\%$) は下記の式で表され、 $\sigma\%$ の値が小さいほど粒度分布が狭いことを意味する。

$$\sigma\% = 0.5 \times \ln(X2/X1)$$

($X1$ は $R=84.1\%$ 、 $X2$ は $R=15.9\%$ の時のそれぞれの粒径)

重量平均粒子径 (D50) および対数標準偏差 ($\sigma\%$) を測定する際の分級方法は、吸水剤 10.0 g を、室温 (20~25℃)、湿度 50 RH% の条件下で、目開き 850 μm 、710 μm 、600 μm 、500 μm 、425 μm 、300 μm 、212 μm 、150 μm 、45 μm の JIS 標準ふるい (THE IIDA TESTING SIEVE: 径 8 cm) に仕込み、振動分級器 (IIDA SIEVE SHAKER、TYPE: ES-65 型、SER. No. 0501) により、5 分間、分級を行った。

(6) 0.69重量%食塩水流れ誘導性 (SFC)

0.69重量%食塩水流れ誘導性 (SFC) は吸水剤の膨潤時の液透過性を示す値である。SFC の値が大きいほど高い液透過性を有することを示している。

特表平 9-509591 の塩水流れ誘導性 (SFC) 試験に準じて行った。

図 1 に示す装置を用い、容器 40 に均一に入れた吸水剤 (0.900 g) を人工尿 (1) 中で 0.3 psi (2.07 kPa) の加圧下、60 分間膨潤させ、ゲル 44 のゲル層の高さを記録し、次に 0.3 psi (2.07 kPa) の加圧下、0.69重量%食塩水 33 を、一定の静水圧でタンク 31 から膨潤したゲル層を通液させる。この SFC 試験は室温 (20~25℃) で行った。コンピューターと天秤を用い、時間の関数として 20 秒間隔でゲル層を通過する液体量を 10 分間記録する。膨潤したゲル 44 (の主に粒子間) を通過する流速 F_s (T) は増加重量 (g) を増加時間 (s) で割ることにより g/s の単位で決定する。一定の静水圧と安定した流速が得られた時間を T_s とし、 T_s と 10 分間の間に得たデータだけを流速計算に使用して、 T_s と 10 分間の間に得た流速を使用して F_s ($T=0$) の値、つまりゲル層を通る最初の流速を計算する。 F_s ($T=0$) は F_s (T) 対時間の最小 2 乗法の結果を $T=0$ に外挿することにより計算される。

0.69重量%食塩水流れ誘導性

$$= (F_s(t=0) \times L_0) / (\rho \times A \times \Delta P)$$

$$= (F_s(t=0) \times L_0) / 139506$$

ここで、

$F_s(t=0)$: g/s で表した流速

L_0 : cm で表したゲル層の高さ

ρ : NaCl 溶液の密度 (1.003 g/cm³)

A : セル 41 中のゲル層上側の面積 (28.27 cm²)

ΔP : ゲル層にかかる静水圧 (4920 dyne/cm²)

および SFC 値の単位は (10⁻⁷ · cm³ · s · g⁻¹) である。

図1に示す装置としては、タンク31には、ガラス管32が挿入されており、ガラス管32の下端は、0.69重量%食塩水33をセル41中の膨潤ゲル44の底部から、5cm上の高さに維持できるように配置した。タンク31中の0.69重量%食塩水33は、コック付きL字管34を通じてセル41へ供給された。セル41の下には、通過した液を補集する容器48が配置されており、補集容器48は上皿天秤49の上に設置されていた。セル41の内径は6cmであり、下部の底面にはNo.400ステンレス製金網(目開き $38\mu\text{m}$)42が設置されていた。ピストン46の下部には液が通過するのに十分な穴47があり、底部には吸水剤あるいはその膨潤ゲルが、穴47へ入り込まないように透過性の良いガラスフィルター45が取り付けられてあった。セル41は、セルを乗せるための台の上に置かれ、セルと接する台の面は、液の透過を妨げないステンレス製の金網43の上に設置した。

人工尿(1)は、塩化カルシウムの2水和物0.25g、塩化カリウム2.0g、塩化マグネシウムの6水和物0.50g、硫酸ナトリウム2.0g、りん酸2水素アンモニウム0.85g、りん酸水素2アンモニウム0.15g、および、純水994.25gを加えたものを用いた。

(7) 毛管吸収倍率(CSF)

CSFは吸水剤の毛管吸引力をあらわす指標である。

本発明の毛管吸収倍率は20cmの負の圧力勾配における所定時間内での吸収体の液体の吸収能力を0.06psi(0.41kPa)荷重下で測定する。図2を参照して、これらの毛管吸収能力を測定するための装置および方法を記載する。

1. 多孔質ガラス板1(ガラスフィルター粒子番号#3; 株式会社相互理化学硝子製作所製のBuccaneer型フィルターTOP17G-3(code no. 1175-03))の液吸収面を有する直径60mmのガラスフィルター2の下部に導管3をつなぎ、この導管3を直径10cmの液溜容器4の下部に備え付けられている口に接続する。前記ガラスフィルターの多孔質ガラス板は平均孔径が $20\sim 30\mu\text{m}$ であって、その毛管力によって60cmの液面高さの差を付けた状態でも水柱の負圧に抗して多孔質ガラス板内に水を保持することが出来、空気の導入が無い状態を保てるものである。ガラスフィルター2に高さを上下させるための支持リング5をはめ、系に0.9重量%食塩水6を満たし、液溜容器を天秤上7に載せる。導管中、およびガラスフィルターの多孔質ガラス板の下部に空気がないことを確認してから液溜容器4中の0.9重量%食塩水6上部の液面レベルと多孔質ガラス板1の上面の高低差が20cmになるように調節してガラスフィルターをスタンド8に固定する。

2. 多孔質ガラス板1上に測定試料9(吸水剤)0.44gをロート中のガラスフィルター上に均一にすばやく散布し、さらその上に直径59mmの荷重10(0.06psi(0.41kPa))を載せ、30分後に測定試料9に吸収された0.9重量%食塩水の値(W20)を測定する。

毛管吸収倍率は以下の式で求められる。

吸水剤の20cm高さでの毛管吸収倍率D1(g/g)

=吸収量(W20)(g)/0.44(g)

(8) 可溶分(水可溶成分)量

250ml容量の蓋付きプラスチック容器に0.9重量%食塩水184.3gをはかり取り、その水溶液中に吸水剤1.00gを加え16時間、スターラーを回転させ攪拌することにより樹脂中の可溶分を抽出した。この抽出液を濾紙1枚(ADVANTEC東洋株式会社、品名:(JIS P 3801、No. 2)、厚さ0.26mm、保留粒子径 $5\mu\text{m}$)を用いて濾過することにより得られた濾液の50.0gを測り取り測定溶液とした。

はじめに0.9重量%食塩水だけを、まず、0.1NのNaOH水溶液でpH10まで滴定を行い、その後、0.1NのHCl水溶液でpH2.7まで滴定して空滴定量([bNaOH]ml、[bHCl]ml)を得た。

同様の滴定操作を測定溶液についても行うことにより滴定量([NaOH]ml、[H

C1] ml) を求めた。

例えば既知量のアクリル酸とそのナトリウム塩からなる吸水剤の場合、そのモノマーの平均分子量と上記操作により得られた滴定量をもとに、吸水性樹脂中の可溶分量を以下の計算式により算出することができる。未知量の場合は滴定により求めた中和率を用いてモノマーの平均分子量を算出する。

$$\text{可溶分 (重量\%)} = 0.1 \times (\text{平均分子量}) \times 184.3 \times 100 \times ([\text{HCl}] - [\text{bHCl}]) / 1000 / 1.0 / 50.0$$

$$\text{中和率 (mol\%)} = (1 - ([\text{NaOH}] - [\text{bNaOH}]) / ([\text{HCl}] - [\text{bHCl}])) \times 100$$

(9) 吸水体の評価方法

本発明の吸水剤を用いた吸水体の評価を以下の方法で行った。

特開平10-265582号(US6110992)に記載された方法を参考にして、液透過性トップシートと液不透過性バックシートに挟まれた吸水体を作成した。吸水体中に含まれる本発明の吸水剤の重量は、50重量%以上の範囲であった。この吸水体に成人の人尿を3倍に薄めたものを吸収させることで評価を行った。評価は、吸収量、液の取り込み速度、吸収後の加圧下のドライタッチ性、16時間経過後の膨潤ゲル安定性の4点について、それぞれ1～5の五段階評価で行った。五段階評価の基準を以下に示す。

- 5: 非常に良い
- 4: 良い
- 3: 普通
- 2: 悪い
- 1: 非常に悪い

上記評価項目4項目の五段階評価点の合計点を総合評価点とし、吸水体の性能評価とした。評価点が高い吸水体の方が優れた吸水体である。

(実施例1)

シグマ型羽根を2本有する内容積10リットルのジャケット付きステンレス型双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で、71モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウム水溶液5432g(単量体濃度39重量%)にポリエチレングリコールジアクリレート11.9g(0.1モル%)、および亜リン酸水素2ナトリウム5水和物3.65gを溶解させて反応液とした。次にこの反応液を窒素ガス雰囲気下で、30分間脱気した。続いて、反応液に10重量%過硫酸ナトリウム水溶液29.36gおよび0.1重量%レーアスコルビン酸水溶液24.47gを攪拌しながら添加したところ、およそ1分後に重合が開始した。そして、生成したゲルを粉碎しながら、20～95℃で重合を行い、重合が開始して30分後に含水ゲル状架橋重合体を取り出した。

得られた含水ゲル状架橋重合体は、その径が約5mm以下に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状架橋重合体を50メッシュ(目開き300μm)の金網上に広げ、180℃で50分間熱風乾燥した。得られた吸水性樹脂をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き600μmおよび150μmのJIS標準篩で分級し、粒度分布を調整することにより、吸水性樹脂(D1)を得た。得られた吸水性樹脂(D1)のCRCsは35.2g/gであった。この吸水性樹脂(D1)100gにエチレングリコール1.0g、純水2.5gからなる水溶液を混合した。上記の混合物を210℃で20分間加熱処理し、60℃まで冷却した後に、目開き600μmのJIS標準篩を通過させて吸水性樹脂粒子(E1)を得た。得られた吸水性樹脂粒子(E1)を吸水剤(1)とした。

(実施例2)

実施例1における反応液を、71モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウム水溶液5416g(単量体濃度39重量%)にポリエチレングリコールジアクリレート11.9g(0.1モル%)、および亜リン酸水素2ナトリウム5水和物18.23gを溶解させたものにかえて同様の重合、乾燥操作を行った。得られた吸水性樹脂をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き710μmおよび150μmのJIS標準篩で分級し、粒度分布を調整することにより、吸水性樹脂(D2)を得た。得られた吸水性樹脂(D2)のCR

Csは39.4 g/gであった。この吸水性樹脂(D2)100 gに2-オキサゾリドン0.5 g、プロピレングリコール0.5 g、純水3.0 gからなる水溶液を混合した。上記の混合物を200℃で30分間加熱処理し、60℃まで冷却した後に、目開き710 μ mのJIS標準篩を通過させて吸水性樹脂粒子(E2)を得た。得られた吸水性樹脂粒子(E2)を吸水剤(2)とした。

(実施例3)

実施例1における反応液を、71モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5426 g(単量体濃度39重量%)にポリエチレングリコールジアクリレート11.9 g(0.1モル%)、および亜リン酸水素2ナトリウム5水和物2.19 gを溶解させたものにかえて同様の重合、乾燥操作を行った。得られた吸水性樹脂をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き850 μ mおよび150 μ mのJIS標準篩で分級し、粒度分布を調整することにより、吸水性樹脂(D3)を得た。得られた吸水性樹脂(D3)のCRCsは32.8 g/gであった。この吸水性樹脂(D3)100 gに1,4-ブタンジオール1.0 g、純水2.5 gからなる水溶液を混合した。上記の混合物を200℃で20分間加熱処理し、60℃まで冷却した後に、目開き850 μ mのJIS標準篩を通過させて吸水性樹脂粒子(E3)を得た。得られた吸水性樹脂粒子(E3)を吸水剤(3)とした。

。

(実施例4)

実施例1で得られた吸水性樹脂粒子(E1)100 gに、硫酸アルミニウム14~18水和物(浅田化学工業株式会社製)1.5 gおよび純水1.6 gからなる水溶液を均一に混合した。この混合物を60℃で30分間乾燥し、目開き600 μ mのJIS標準篩を通過させた。得られた組成物を吸水剤(4)とした。

(実施例5)

実施例2で得られた吸水性樹脂粒子(E2)100 gに、ポリビニルアミン20重量%水溶液2.0 gおよびReolosiil QS-20(親水性アモルファスシリカ、TOKUYAMA製)0.3 gを均一に混合した。この混合物を60℃で30分間乾燥し、目開き710 μ mのJIS標準篩を通過させた。得られた組成物を吸水剤(5)とした。

(実施例6)

実施例3で得られた吸水性樹脂粒子(E3)100 gに、硫酸アルミニウム14~18水和物(重量平均粒子径約150 μ m)1.0 gを均一に混合した。得られた組成物を吸水剤(6)とした。

(比較例1)

実施例1で得られた吸水性樹脂(D1)を比較吸水剤(1)とした。

(比較例2)

実施例1と同様の重合操作を、反応液を75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5444 g(単量体濃度38重量%)にポリエチレングリコールジアクリレート4.02 g(0.035モル%)を溶解させたものに変えて行った。得られた吸水性樹脂をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き710 μ mおよび150 μ mのJIS標準篩で分級し、粒度分布を調整することにより、比較吸水性樹脂(2)を得た。得られた比較吸水性樹脂(2)のCRCsは44.0 g/gであった。この比較吸水性樹脂(2)100 gに2-オキサゾリドン0.5 g、プロピレングリコール0.5 g、純水3.0 gからなる水溶液を混合した。上記の混合物を200℃で30分間加熱処理し、60℃まで冷却した後に、目開き710 μ mのJIS標準篩を通過させて比較吸水性樹脂粒子(2)を得た。得られた比較吸水性樹脂粒子(2)を比較吸水剤(2)とした。

(比較例3)

シグマ型羽根を2本有する内容積10リットルのジャケット付きステンレス型双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で、75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウム水溶液5367 g(単量体濃度33重量%)にポリエチレングリコールジアクリレート5.74 g(0.06モル%)、および亜リン酸水素ナトリウム2.5水和物10.6 gを溶解させて反応液とした。次にこの反応液を窒素ガス雰囲気下で、30分間脱気した

。続いて、反応液に20重量%過硫酸ナトリウム水溶液12gおよび1重量%Ｌ－アスコルビン酸水溶液10gを攪拌しながら添加したところ、重合が開始した。そして、生成したゲルを粉碎しながら、20～95℃で重合を行い、重合が開始して60分後に含水ゲル状架橋重合体を取り出した。

得られた含水ゲル状架橋重合体は、その径が約5mm以下に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状架橋重合体を50メッシュ（目開き300 μ m）の金網上に広げ、160℃で60分間熱風乾燥した。得られた吸水性樹脂を振動ミルを用いて粉碎し、さらに分級し、粒度分布を調整することにより、75～850 μ mの比較吸水性樹脂（3）を得た。得られた比較吸水性樹脂（3）のCRCsは51.0g/gであった。この比較吸水性樹脂（3）100gにエチレングリコールジグリシジルエーテル0.05g、純水3.0g、イソプロピルアルコール0.75gからなる水溶液を混合した。上記の混合物を200℃で50分間加熱処理することにより、比較吸水性樹脂粒子（3）を得た。この比較吸水性樹脂粒子（3）を比較吸水剤（3）とした。

（比較例4）

実施例3と同様の反応液を用いて、重合・乾燥操作を行い、得られた吸水性樹脂をハンマーミルを用いて粉碎し、さらに目開き850 μ mおよび150 μ mのJIS標準篩で分級し、粒度分布を特に調整することなく、比較吸水性樹脂（4）を得た。得られた比較吸水性樹脂（4）のCRCsは32.7g/gであった。この比較吸水性樹脂（4）100gに1,4-ブタンジオール1.0g、純水2.5gからなる水溶液を混合した。上記の混合物を200℃で20分間加熱処理し、60℃まで冷却した後に、目開き850 μ mのJIS標準篩を通過させて比較吸水性樹脂粒子（4）を得た。得られた比較吸水性樹脂粒子（4）を比較吸水剤（4）とした。

（比較例5）

比較例1で得られた比較吸水剤（1）100gに、Reolosil QS-20（親水性アモルファスシリカ、TOKUYAMA製）0.3gを均一に混合した。得られた組成物を比較吸水剤（5）とした。

（比較例6）

比較例2で得られた比較吸水剤（2）100gに、硫酸アルミニウム14～18水和物（重量平均粒子径約150 μ m）1.0gを均一に混合した。得られた組成物を比較吸水剤（6）とした。

（比較例7）

比較例3で得られた比較吸水剤（3）100gに、塩化アルミニウム6水和物（重量平均粒子径約150 μ m）1.0gを均一に混合した。得られた組成物を比較吸水剤（7）とした。

上記、実施例1～6および比較例1～7で得られた吸水剤（1）～（6）および比較吸水剤（1）～（7）の諸物性（850 μ m未満で150 μ m以上の粒子の割合、 σ と、CRCs、AAPs、SFC、CRCdw、化学架橋指数）を表1に示す。また、これらの粒度分布を表2および表3に示す。

【表 1】

実施例番号	吸水剤または 比較吸水剤	850 μ m未満で150 μ m以上の 粒子の割合(重量%)	$\sigma \zeta$	CRCs (g/g)	AAPs (g/g)	SFC ($10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$)	CRCdw (g/g)	化学架橋指数
実施例1	吸水剤(1)	96.2	0.37	31.4	26.1	35	170.1	184.6
実施例2	吸水剤(2)	95.3	0.38	34.3	24.1	7	198.2	173.1
実施例3	吸水剤(3)	97.5	0.40	29.3	25.2	51	166.1	176.4
実施例4	吸水剤(4)	96.2	0.37	30.8	24.9	115	169.0	182.2
実施例5	吸水剤(5)	95.3	0.38	34.5	22.1	29	197.0	175.1
実施例6	吸水剤(6)	97.5	0.40	29.3	24.2	160	165.0	177.6
比較例1	比較吸水剤(1)	97.2	0.41	32.8	9.0	0	195.9	167.4
比較例2	比較吸水剤(2)	95.2	0.38	34.0	24.1	3	259.9	130.8
比較例3	比較吸水剤(3)	94.4	0.45	39.0	26.0	0	241.8	161.3
比較例4	比較吸水剤(4)	89.0	0.60	29.3	22.8	18	168.4	174.0
比較例5	比較吸水剤(5)	97.1	0.41	32.9	13.0	0	194.0	169.6
比較例6	比較吸水剤(6)	95.1	0.38	34.2	23.2	12	257.0	133.1
比較例7	比較吸水剤(7)	94.3	0.45	39.1	25.1	0	239.0	163.6

【表 2】

実施例番号	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
吸水剤	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
850 μ m 以上(重量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
850~710 μ m(重量%)	0.0	0.0	2.9	0.0	0.0	2.8
710~600 μ m(重量%)	0.0	6.6	28.1	0.0	6.5	28.2
600~500 μ m(重量%)	3.1	8.7	17.2	3.0	8.8	17.1
500~425 μ m(重量%)	16.9	18.2	13.5	17	18.2	13.8
425~300 μ m(重量%)	35.5	37.5	20.5	35.6	37.5	20.5
300~212 μ m(重量%)	27.5	17	10.9	27.4	16.9	10.8
212~150 μ m(重量%)	13.2	7.3	4.4	13.2	7.4	4.3
150~45 μ m(重量%)	3.7	4.6	2.4	3.7	4.6	2.3
45 μ m 以下(重量%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
合計(重量%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
D50(μ m)	315	365	488	315	365	489
850~150 μ m(重量%)	96.2	95.3	97.5	96.2	95.3	97.5
σ ζ	0.37	0.38	0.40	0.37	0.38	0.40

(A μ m 以上)は分級操作後に目開きAの篩の上に残存した吸水性樹脂粒子または吸水剤を示す。

(B μ m 以下)は分級操作後に目開きBの篩を通過した吸水性樹脂粒子または吸水剤を示す。

(A~B μ m)は分級操作後に目開きAの篩を通過し、目開きBの篩の上に残存した吸水性樹脂粒子または吸水剤を示す。

【表3】

比較例番号	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
比較吸水剤	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
850 μ m以上(重量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
850 \sim 710 μ m(重量%)	2.7	0.0	1.2	2.1	2.6	0.0	1.1
710 \sim 600 μ m(重量%)	27.8	6.1	15.1	21.0	27.9	6	14.9
600 \sim 500 μ m(重量%)	17.3	8.6	20.1	16.0	17.4	8.6	20.2
500 \sim 425 μ m(重量%)	13.6	18.3	18.8	12.0	13.7	18.2	18.9
425 \sim 300 μ m(重量%)	20.3	37.4	19.5	18.0	20	37.5	19.4
300 \sim 212 μ m(重量%)	11	17.4	14.5	12.0	11.1	17.3	14.6
212 \sim 150 μ m(重量%)	4.5	7.4	5.2	7.9	4.4	7.5	5.2
150 \sim 45 μ m(重量%)	2.6	4.7	5.3	10.0	2.7	4.8	5.4
45 μ m以下(重量%)	0.2	0.1	0.3	1.0	0.2	0.1	0.3
合計(重量%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
D50(μ m)	487	363	444	431	488	363	444
850 \sim 150 μ m(重量%)	97.2	95.2	94.4	89.0	97.1	95.1	94.3
σ ζ	0.41	0.38	0.45	0.60	0.41	0.38	0.45

(A μ m以上)は分級操作後に目開きAの篩の上に残存した比較吸水剤を示す。

(B μ m以下)は分級操作後に目開きBの篩を通して比較吸水剤を示す。

(A \sim B μ m)は分級操作後に目開きAの篩を通して、目開きBの篩の上に残存した比較吸水剤を示す。

表1より、本発明の実施例で得られた吸水剤は優れた化学架橋指数を示し、さらに優れたAAPs、SFCを有することがわかる。比較吸水剤(1)および(5)はAAPsが十分ではない。比較吸水剤(2)および(6)は化学架橋指数が十分でない。比較吸水剤(3)および(7)はCRCsが高すぎるため、通液・拡散性が十分でない。比較吸水剤(4)は粒度分布が調整されていないため、AAPs、SFCが低レベルであり、十分な物性を有していない。また、比較吸水剤(4)はダストが多く、非常に取り扱い性の悪い粉体であった。

吸水剤(1)～(6)および比較吸水剤(1)～(7)を用いた吸水体の評価結果を表

4に示す。

【表4】

実施例番号	吸水剤または 比較吸水剤	A	B	C	D	総合評価
実施例1	吸水剤(1)	4	3	4	4	15
実施例2	吸水剤(2)	5	2	3	4	14
実施例3	吸水剤(3)	4	3	3	4	14
実施例4	吸水剤(4)	4	4	3	4	15
実施例5	吸水剤(5)	5	3	2	4	14
実施例6	吸水剤(6)	4	5	3	4	16
比較例1	比較吸水剤(1)	4	1	1	3	9
比較例2	比較吸水剤(2)	5	2	3	2	12
比較例3	比較吸水剤(3)	5	1	3	3	12
比較例4	比較吸水剤(4)	4	2	2	4	12
比較例5	比較吸水剤(5)	4	1	1	3	9
比較例6	比較吸水剤(6)	5	2	2	2	11
比較例7	比較吸水剤(7)	5	1	3	3	12

A: 吸収量、B: 液の取り込み速度、C: 吸収後の加圧下のドライタッチ性、D: 16時間経過後の膨潤ゲル安定性
5段階評価の基準 5: 非常に良い、4: 良い、3: 普通、2: 悪い、1: 非常に悪い
総合評価=A+B+C+D

表4より、本発明の実施例で得られた吸水剤を使用した吸水体は、比較吸水剤を使用した吸水体と比べて優れた性能を有することがわかる。

(実施例7)

実施例1における反応液を、71モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5426g(単量体濃度39重量%)にポリエチレングリコールジアクリレート17.87g(0.15モル%)、および亜燐酸水素2ナトリウム5水和物2.19gを溶解させたものにかえて同様の重合、乾燥操作を行った。得られた吸水性樹脂をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き600 μ mおよび150 μ mのJIS標準篩で分級し、粒度分布を調整することにより、吸水性樹脂(D7)を得た。得られた吸水性樹脂(D7)のCRCSは31.2g/gであった。この吸水性樹脂(D7)100gに1,4-ブタンジ

オール 0.4 g、プロピレングリコール 0.6 g、純水 3.0 g からなる水溶液を混合した。上記の混合物を 200℃ で 30 分間加熱処理し、60℃ まで冷却した後に、目開き 600 μ m の J I S 標準篩を通過させて吸水性樹脂粒子 (E 7) を得た。得られた吸水性樹脂粒子 (E 7) を吸水剤 (7) とした。

(実施例 8)

実施例 1 における反応液を、71 モル% の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液 5425 g (単量体濃度 39 重量%) にポリエチレングリコールジアクリレート 17.87 g (0.15 モル%)、および亜リン酸水素 2 ナトリウム 5 水和物 3.65 g を溶解させたものにかえて同様の重合、乾燥操作を行った。得られた吸水性樹脂をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き 850 μ m および 150 μ m の J I S 標準篩で分級し、粒度分布を調整することにより、吸水性樹脂 (D 8) を得た。得られた吸水性樹脂 (D 8) の C R C s は 31.9 g/g であった。この吸水性樹脂 (D 8) 100 g に 1, 3-プロパンジオール 1.0 g、純水 3.0 g からなる水溶液を混合した。上記の混合物を 190℃ で 30 分間加熱処理し、60℃ まで冷却した後に、目開き 850 μ m の J I S 標準篩を通過させて吸水性樹脂粒子 (E 8) を得た。得られた吸水性樹脂粒子 (E 8) を吸水剤 (8) とした。

(実施例 9)

実施例 1 における反応液を、71 モル% の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液 5426 g (単量体濃度 39 重量%) にポリエチレングリコールジアクリレート 23.83 g (0.20 モル%)、および亜リン酸水素 2 ナトリウム 5 水和物 2.19 g を溶解させたものにかえて同様の重合、乾燥操作を行った。得られた吸水性樹脂をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き 710 μ m および 150 μ m の J I S 標準篩で分級し、粒度分布を調整することにより、吸水性樹脂 (D 9) を得た。得られた吸水性樹脂 (D 9) の C R C s は 27.4 g/g であった。この吸水性樹脂 (D 9) 100 g に炭酸エチレン 1.0、純水 3.0 g からなる水溶液を混合した。上記の混合物を 195℃ で 30 分間加熱処理し、60℃ まで冷却した後に、目開き 710 μ m の J I S 標準篩を通過させて吸水性樹脂粒子 (E 9) を得た。得られた吸水性樹脂粒子 (E 9) を吸水剤 (9) とした。

(実施例 10)

実施例 7 で得られた吸水性樹脂粒子 (E 7) 100 g を 160℃ に加温し、カリウムミョウバン (硫酸カリウムアルミニウム 12 水、重量平均粒子径 150 μ m) 1.6 g を攪拌下に混合し、10 分間攪拌した。このようにして吸水剤 (10) を得た。

(実施例 11)

実施例 8 で得られた吸水性樹脂 (D 8) 100 g にプロピレングリコール 0.6 g、硫酸アルミニウム 14~18 水和物 1.0 g、純水 1.5 g からなる水溶液を混合した。上記の混合物を 190℃ で 30 分間加熱処理し、60℃ まで冷却した後に、目開き 850 μ m の J I S 標準篩を通過させて、吸水剤 (11) を得た。

(実施例 12)

実施例 9 で得られた吸水性樹脂粒子 (E 9) 100 g に、硫酸アルミニウム 14~18 水和物 1.0 g (重量平均粒子径約 150 μ m) 1.0 g を均一に混合した。この混合物に 5 g の純水を均一に添加した。このものを 60℃ で 30 分間乾燥し、目開き 710 μ m の J I S 標準篩を通過させた。得られた組成物を吸水剤 (12) とした。

(比較例 8)

実施例 9 で得られた吸水性樹脂 (D 9) を比較吸水剤 (8) とした。

(比較例 9)

実施例 1 における反応液を、71 モル% の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液 5434 g (単量体濃度 39 重量%) にポリエチレングリコールジアクリレート 11.91 g (0.10 モル%) を溶解させたものにかえて同様の重合、乾燥操作を行った。得られた吸水性樹脂をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き 600 μ m および 150 μ m の J I S 標準篩で分級し、粒度分布を調整することにより、比較吸水性樹脂 (9) を得た。この比較吸水性樹脂 (9) 100 g に 1, 4-ブタンジオール 0.4 g、プロピレン

グリコール 0.6 g、純水 3.0 g からなる水溶液を混合した。上記の混合物を 200℃ で 30 分間加熱処理し、60℃ まで冷却した後に、目開き 600 μm の J I S 標準篩を通過させて比較吸水性樹脂粒子 (9) を得た。得られた比較吸水性樹脂粒子 (9) を比較吸水剤 (9) とした。

(比較例 10)

実施例 1 における反応液を、71 モル% の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液 5434 g (単量体濃度 39 重量%) にポリエチレングリコールジアクリレート 7.74 g (0.065 モル%) を溶解させたものにかえて同様の重合、乾燥操作を行った。得られた吸水性樹脂をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き 850 μm および 150 μm の J I S 標準篩で分級し、粒度分布を調整することにより、比較吸水性樹脂 (10) を得た。得られた比較吸水性樹脂 (10) の CRC s は 35.2 g/g であった。この比較吸水性樹脂 (10) 100 g に 1, 3-プロパンジオール 1.0 g、純水 3.0 g からなる水溶液を混合した。上記の混合物を 190℃ で 30 分間加熱処理し、60℃ まで冷却した後に、目開き 850 μm の J I S 標準篩を通過させて比較吸水性樹脂粒子 (10) を得た。得られた比較吸水性樹脂粒子 (10) を比較吸水剤 (10) とした。

(比較例 11)

比較例 8 で得られた比較吸水性樹脂粒子 (8) 100 g を 160℃ に加温し、カリウムミョウバン (硫酸カリウムアルミニウム 12 水、重量平均粒子径 150 μm) 1.6 g を攪拌下に混合し、10 分間攪拌した。このようにして比較吸水剤 (11) を得た。

(比較例 12)

比較例 9 で得られた比較吸水性樹脂 (9) 100 g にプロピレングリコール 0.6 g、硫酸アルミニウム 14~18 水和物 1.0 g、純水 1.5 g からなる水溶液を混合した。上記の混合物を 190℃ で 30 分間加熱処理し、60℃ まで冷却した後に、目開き 600 μm の J I S 標準篩を通過させて、比較吸水剤 (12) を得た。

(比較例 13)

比較例 10 で得られた比較吸水性樹脂 (10) 100 g に、硫酸アルミニウム 14~18 水和物 1.0 g (重量平均粒子径約 150 μm) 1.0 g を均一に混合した。この混合物に 5 g の純水を均一に添加した。このものを 60℃ で 30 分間乾燥し、目開き 850 μm の J I S 標準篩を通過させた。得られた組成物を比較吸水剤 (13) とした。

上記、実施例 7~12 および比較例 8~13 で得られた吸水剤 (7) ~ (12) および比較吸水剤 (8) ~ (13) の諸物性 (850 μm 未満で 150 μm 以上の粒子の割合、 σ 、CRC s、AAP s、SFC、CRC dw、加圧下化学架橋指数) を表 5 に示す。また、これらの粒度分布を表 6 および表 7 に示す。

【表5】

実施例番号	吸水剤または 比較吸水剤	850 μ m未満で150 μ m以上の 粒子の割合(重量%)	$\sigma \zeta$	CRCs (g/g)	AAPs (g/g)	SFC ($10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$)	AAPdw (g/g)	加圧下化学架橋指数
実施例7	吸水剤(7)	96.4	0.36	26.1	24.4	88	90.0	116.1
実施例8	吸水剤(8)	97.7	0.40	28.5	25.3	91	97.0	125.5
実施例9	吸水剤(9)	95.8	0.36	24.6	24.0	171	100.0	124.6
実施例10	吸水剤(10)	96.3	0.36	26.3	24.2	240	90.0	116.3
実施例11	吸水剤(11)	97.8	0.40	28.6	23.1	178	94.0	122.6
実施例12	吸水剤(12)	95.2	0.37	24.6	22.9	256	98.0	122.6
比較例8	比較吸水剤(8)	95.7	0.36	27.4	16.3	5	29.7	57.1
比較例9	比較吸水剤(9)	96.7	0.36	25.8	23.8	76	54.9	80.7
比較例10	比較吸水剤(10)	97.3	0.41	28.4	25.1	50	58.1	86.5
比較例11	比較吸水剤(11)	95.8	0.36	27.5	19.4	14	41.9	69.4
比較例12	比較吸水剤(12)	96.5	0.36	24.9	21.9	123	53.0	77.9
比較例13	比較吸水剤(13)	97.6	0.40	28.4	23.1	95	55.0	83.4

【表6】

実施例番号	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
吸水剤	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
850 μ m以上(重量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
850~710 μ m(重量%)	0.0	2.1	0.0	0.0	2.2	0.0
710~600 μ m(重量%)	0.0	26.7	6.1	0.0	26.8	6.2
600~500 μ m(重量%)	2.7	16.5	8.1	2.5	16.6	8.0
500~425 μ m(重量%)	16.7	14.6	19.1	16.7	14.6	18.9
425~300 μ m(重量%)	36.0	22.1	38.2	36.1	22	37.5
300~212 μ m(重量%)	28.3	11.4	17.5	28.2	11.1	17.3
212~150 μ m(重量%)	12.7	4.3	6.8	12.8	4.5	7.3
150~45 μ m(重量%)	3.5	2.2	4.1	3.6	2.1	4.0
45 μ m以下(重量%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計(重量%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	99.3
D50(μ m)	315	475	366	314	476	364
850~150 μ m(重量%)	96.4	97.7	95.8	96.3	97.8	95.2
σ と	0.36	0.40	0.36	0.36	0.40	0.37

(A μ m以上)は分級操作後に目開きAの篩の上に残存した吸水性樹脂粒子または吸水剤を示す。

(B μ m以下)は分級操作後に目開きBの篩を通過した吸水性樹脂粒子または吸水剤を示す。

(A~B μ m)は分級操作後に目開きAの篩を通過し、目開きBの篩の上に残存した吸水性樹脂粒子または吸水剤を示す。

【表7】

比較例番号	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
比較吸水剤	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)
850 μ m以上(重量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
850~710 μ m(重量%)	0.0	0.0	3.1	0.0	0.0	3.2
710~600 μ m(重量%)	6.4	0.0	28.0	6.3	0.0	28.1
600~500 μ m(重量%)	8.2	2.9	17.0	8.2	2.8	17.1
500~425 μ m(重量%)	19.0	16.7	13.6	18.9	16.6	13.7
425~300 μ m(重量%)	38.3	36.2	20.2	38.2	36.3	20.4
300~212 μ m(重量%)	17.1	28.1	10.9	17.3	28.1	11.0
212~150 μ m(重量%)	6.7	12.8	4.5	6.9	12.7	4.1
150~45 μ m(重量%)	4.2	3.2	2.6	4.1	3.4	2.3
45 μ m以下(重量%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計(重量%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
D50(μ m)	367	316	489	366	315	491
850~150 μ m(重量%)	95.7	96.7	97.3	95.8	96.5	97.6
σ ζ	0.36	0.36	0.41	0.36	0.36	0.40

(A μ m以上)は分級操作後に目開きAの篩の上に残存した吸水性樹脂粒子または吸水剤を示す。

(B μ m以下)は分級操作後に目開きBの篩を通過した吸水性樹脂粒子または吸水剤を示す。

(A~B μ m)は分級操作後に目開きAの篩を通過し、目開きBの篩の上に残存した吸水性樹脂粒子または吸水剤を示す。

表5より、本発明の吸水剤は優れた加圧下化学架橋指数を示し、さらに優れたAAPs、SFCを有することがわかる。比較吸水剤(8)および(11)はAAPsが十分でない。比較吸水剤(8)~(13)は加圧下化学架橋指数が十分でない。

吸水剤(7)~(12)および比較吸水剤(8)~(13)を用いた吸水体の評価結果を表8に示す。

【表 8】

実施例番号	吸水剤または 比較吸水剤	A	B	C	D	総合評価
実施例7	吸水剤(7)	3	3	5	5	16
実施例8	吸水剤(8)	3	3	5	5	16
実施例9	吸水剤(9)	2	5	5	5	17
実施例10	吸水剤(10)	3	5	5	5	18
実施例11	吸水剤(11)	3	5	5	5	18
実施例12	吸水剤(12)	2	5	5	5	17
比較例8	比較吸水剤(8)	3	2	1	4	10
比較例9	比較吸水剤(9)	3	3	2	4	12
比較例10	比較吸水剤(10)	3	3	3	3	12
比較例11	比較吸水剤(11)	3	2	1	4	10
比較例12	比較吸水剤(12)	2	4	2	4	12
比較例13	比較吸水剤(13)	3	3	3	3	12

A: 吸収量、B: 液の取り込み速度、C: 吸収後の加圧下のドライタッチ性、D: 16時間経過後の膨潤ゲル安定性
5段階評価の基準 5: 非常に良い、4: 良い、3: 普通、2: 悪い、1: 非常に悪い
総合評価=A+B+C+D

表 8 より、本発明の実施例で得られた吸水剤を使用した吸水体は、比較吸水剤を使用した吸水体と比べて優れた性能を有することがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0008】

本発明によれば、優れたゲル特性を有し、紙おむつ等の衛生材料の吸水体に使用された場合、優れた性能を示す吸水剤を提供することができるという効果を奏する。

また、本発明によると、優れたゲル特性を有し、紙おむつ等の衛生材料の吸水体に使用された場合、優れた性能を示す吸水剤の製法を提供することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】 0. 6 9 重量%食塩水流れ誘導性 (S F C) の測定に用いる測定装置の概略の断面図。

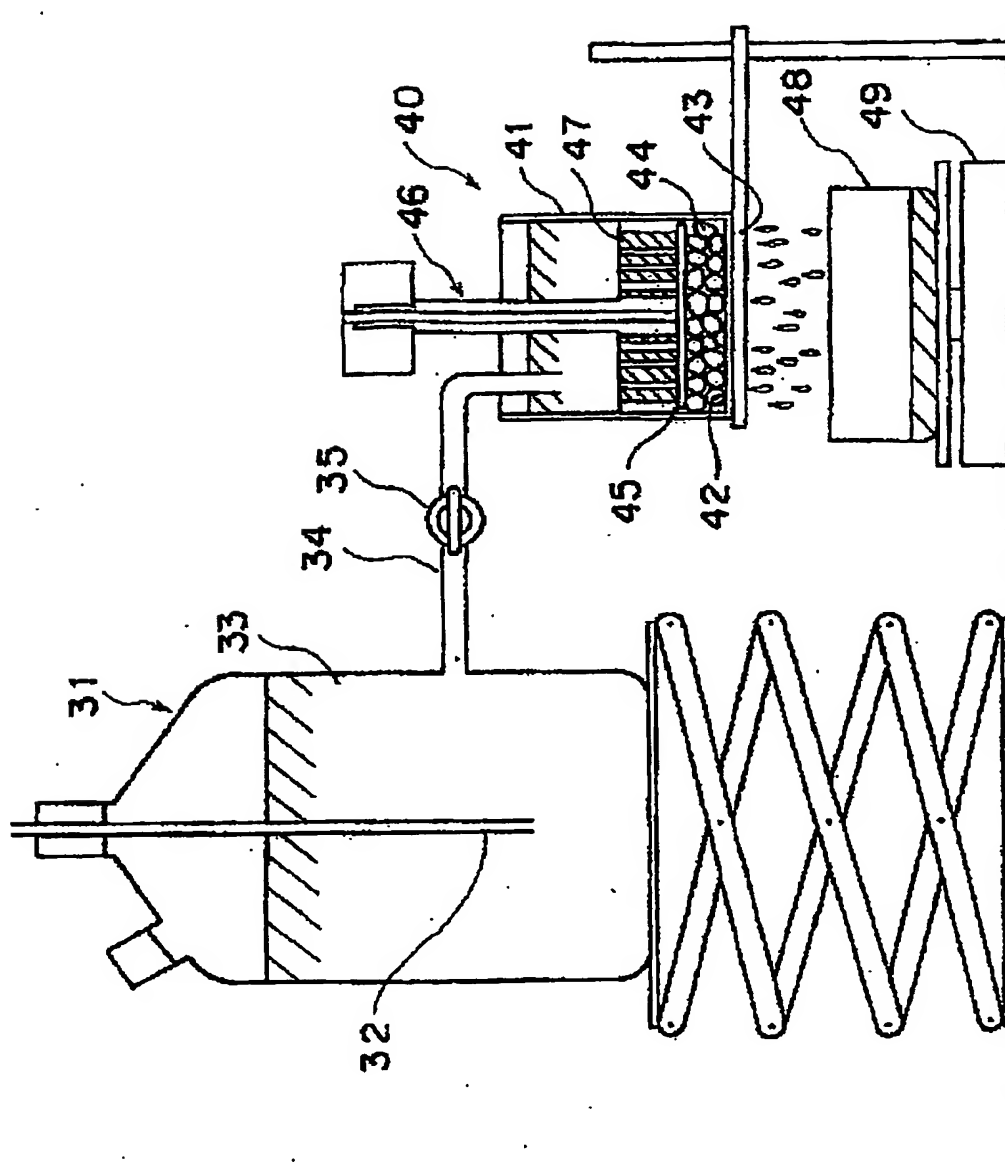
【図 2】 毛管吸収倍率 (C S F) の測定に用いる測定装置の概略の断面図。

【符号の説明】

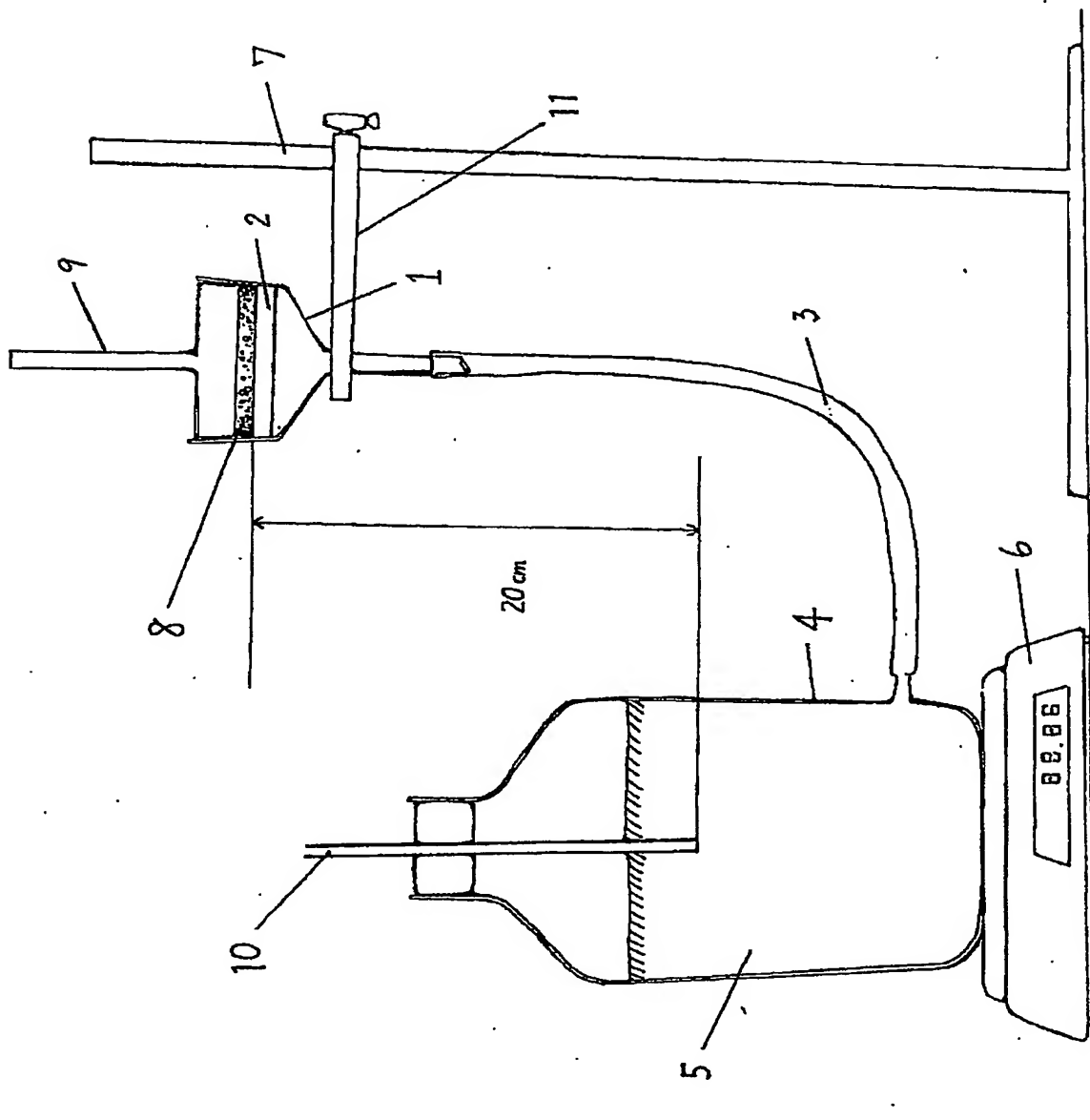
【0 0 1 0】

- 1 多孔質ガラス板
- 2 グラスフィルター
- 3 導管
- 4 液溜容器
- 5 支持リング
- 6 生理食塩水 (0. 9 重量%食塩水)
- 7 天秤
- 8 スタンド
- 9 測定試料 (吸水性樹脂粒子または吸水剤)
- 1 0 荷重 (0. 4 1 k P a (0. 0 6 p s i))
- 1 1 外気吸入パイプ
- 3 1 タンク
- 3 2 ガラス管
- 3 3 0. 6 9 重量%食塩水
- 3 4 コック付き L 字管
- 3 5 コック
- 4 0 容器
- 4 1 セル
- 4 2 ステンレス製金網
- 4 3 ステンレス製金網
- 4 4 膨潤ゲル
- 4 5 ガラスフィルター
- 4 6 ピストン
- 4 7 ピストン中の穴
- 4 8 補集容器
- 4 9 上皿天秤
- 5 1 ガラス容器
- 5 2 分散機
- 5 3 上側クランプ
- 5 4 下側クランプ

【書類名】 図面
【図1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

従って本発明の目的は、優れたゲル特性を有し、紙おむつ等の衛生材料の吸水体に使用された場合、優れた性能を示す吸水剤およびその製法を提供することにある。

【解決手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の粒度分布、特定のCR Cs、特定のAAPs、そして特定の化学架橋指数（または加圧下化学架橋指数）を有することで、従来にない優れたゲル特性を有し、紙おむつ等の衛生材料の吸水体に使用された場合、優れた性能を示す吸水剤を見出した。

また、本発明者らは、上記目的を解決すべく鋭意検討した結果、特定量の内部架橋剤および特定量の水溶性連鎖移動剤存在下に重合して得られた吸水性樹脂を、特定の粒度分布とし、特定の吸収倍率まで表面処理を行うことで、従来にない優れたゲル特性を有し、紙おむつ等の衛生材料の吸水体に使用された場合、優れた性能を示す吸水剤が得られることを見出した。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-329109
受付番号	50301556202
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 9月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年 9月19日

特願 2 0 0 3 - 3 2 9 1 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社日本触媒

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/014015

International filing date: 17 September 2004 (17.09.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-329109
Filing date: 19 September 2003 (19.09.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse